Chemie

Über einige Derivate des 4-Phenyl-amino-pyridins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Dipl.-Chemiker Gerhard Peukert
aus Friedrichsdorf/Taunus.

Breslau 1939

Dissertationsdruckerei R. Nischkowsky (v. Heydebrand)

Ref.: Prof. Dr. E. Koenigs
Korref.: Prof. Dr. W. Hückel

Examen rigorosum 26. Juli 1939.

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Über einige Derivate des Phenylaminopyridins.

Zwar sind schon vielfach Farbstoffe hergestellt worden, die einen Pyridinkern enthalten (1, 2, 3); auch wurde die Erkenntnis gewonnen, daß der Einbau eines Pyridinringes von großem Einfluß auf den Farbton ist (Alizarinblau-Synthese aus Alizarinorange). Ferner wurde in letzter Zeit wiederholt betont, daß Anwesenheit eines Pyridinkernes in Farbstoffen deren schädigende Wirkung verringert (4). Über den auxochromen Charakter des Pyridin-Stickstoffs ist jedoch wenig bekannt.

Benzol-azopyridin zeigt schlechte färberische Eigenschaften; es zieht nur schwer auf Wolle auf, und läßt sich zum größten Teil wieder abziehen.

Die Synthese von 4-substituierten Pyridinen ist sehr erleichtert durch die glatte Herstellbarkeit des 4-Chlorpyridins aus 4-Oxypyridin, das nach der schönen Synthese von Koenigs und Greiner (5) aus 4-Pyridylpyridiniumdichlorid leicht zugänglich ist. Es bot sich daher Gelegenheit, Material zur Klärung der Frage der auxochromen Eigenschaften des Pyridinstickstoffes beizubringen.

In erster Linie waren hierbei Körper von Interesse, die Vergleiche zuließen mit den Indaminen, d. h. Farbstoffen, die durch Oxydation des 4-Aminodiphenylamins oder seiner Derivate entstehen. 4-4′-Dipyridylamin (6) ist kein Farbstoff; auch durch Oxydation ist keine Farbstoffeingenschaft der Verbindung nachzuweisen.

Es sollen daher Versuche beschrieben werden, die das Ziel hatten, Stoffe herzustellen, in denen ein Pyridinring des 4-4′-Dipyridylamins ersetzt ist durch einen Benzolkern, der in p-Stellung eine auxochrome Gruppe trägt. Diese den Leuko-Indaminen analogen Stoffe müßten durch Oxydation in Chinonmono- oder -diimine übergehen, in denen die Rolle des Auxochroms im wesentlichen dem Pyridin-Stickstoff zugeschrieben werden müßte. Denn die eingehenden Untersuchungen von Willstätter und seinen Schülern (7, 8) die von Kehrmann (9) in neuerer Zeit bestätigt wurden, zeigen, daß weder Chinonmonoimin noch Chinon-diimin Farbstoffcharakter haben und

daß auch ihre mono-oder disubstituierten Alkyl-oder Phenylderivate keine Farbstoffe sind.

Die Reaktion von 4-Chlorpyridin mit primären aromatischen Aminen ist bereits bekannt (10). Es war von Interesse, diese Reaktion genauer zu studieren, u. a. auch deshalb, weil einige Stoffe dieser Körperklasse für weitere Synthesen geeignet erscheinen.

Marckwald (11) hat die Reaktionen des Pyridins mit denen eines negativ substiuierten Benzol z. B. Nitrobenzol verglichen. 4-Chlorpyridin müßte demnach ähnlich reagieren, wie 4-Chlor-Nitrobenzol. Dies trifft auch zu: 4-Chlor-Nitrobenzol reagiert mit Anilin bei Anwesenheit von Kaliumcarbonat und Kupferjodid als Katalysator (12). Das Reaktionsprodukt ist 4-Nitrodiphenylimin; 4-Chlorpyridin gibt mit Anilin, im Bombenrohr auf 165° erhitzt, glatt 4-Phenylamino-Pyridin (Formel 1) [1]. Zugabe von Kupfer oder Cuprosalzen ist nicht nötig, jedoch wird die Ausbeute bei ihrer Anwesenheit im Reaktionsgemisch verbessert, ebenso wie durch Spuren von Nickel oder Eisen.

Die von Marckwald angeführte Analogie kann jedoch noch weiter bestätigt werden: Bei der Nitrierung von 4-Nitrodiphenylamin entsteht ein Gemisch von 2-4′-Dinitro-diphenylamin und 4-4′-Dinitro-diphenylamin (13). Analog hierzu erhält man bei der Nitrierung des Grundkörpers dieser Reihe (Formel I) ein Gemisch von 2′-Nitro-phenylaminopyridin -4 und 4′-Nitrophenylamino-pyridin-4 (Formel II und III).

Die Wasserstoffatome in Stellung 2′ und 4′ sind also leicht beweglich und substituierbar; dagegen zeigt sich in dem Pyridinring an keiner Stelle eine wesentlich erhöhte Reaktionsfähigkeit. Wenn man nämlich mit stärkeren Nitriermitteln (kochende Salpetersäure und Natriumnitrit zur Einleitung der Reaktion) den Grundkörper oder eines der beiden Nitroderivate behandelt, so erhält man ein Dinitroderivat, das auf Grund seiner Herstellbarkeit aus b e i d e n Nitroderivaten ein 2′-4′-Dinitro-phenylaminopyridin -4 sein muß (Formel IV). Der Konstitutionsbeweis wird ferner erbracht durch Reduktion des Dinitrokörpers zum Diaminoderivat und anschließende Diazotierung; der Versuch, das entstehende Produkt mit geeigneten Stoffen zu kuppeln, zeigt, daß nur eine Diazogruppe kupplungsfähig geblieben ist, während die andere sofort in bekannter Weise (10) den Ring zu einem Benzo-Triazol schließt (Formel V). Ein dritter Beweis für die Stellung der Nitrogruppen an den

[1]) Koenigs und Greiner [(5), Seite 1054] erhielten als erste diesen Stoff (als Nebenprodukt).

Kohlenstoffatomen 2′ und 4′ des Phenylringes ist aus Folgendem zu ersehen:

Das Reaktionsprodukt von 3-Nitro-4-chlorpyridin mit 4-Nitroanilin gibt ein Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 232°. Dieses Derivat gibt mit dem anderen Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 196° eine merkliche Depression des Mischschmelzpunktes.

Aus allen diesen Gründen ist gleichzeitig die Stellung der Nitrogruppen in den Kohlenstoffatomen 2′ bzw. 4′ in den Mononitroderivaten sichergestellt. Nur unter schärfsten Bedingungen gelingt die Herstellung eines Trinitroderivates aus 2′-4′-Dinitrophenylaminopyridin. Für die Stellung der dritten Nitrogruppe sind zwei Stellen als bevorzugt der Entscheidung offengestellt: Das C-Atom 6′ im Benzolring und das C-Atom 3 im Pyridinring. Ich möchte der zweiten Möglichkeit den Vorzug geben und dem Trinitroderivat die Formel VI zuerteilen; denn durch die Nitrogruppe in Stellung 4′ wird der Phenylring in seinen Reaktionen dem Pyridinring ähnlich (Marckwald), so daß in Analogie zu den Ergebnisssen bei der Nitrierung des 4-4′-Dipyridylamins die beiden Ortho-Stellungen zur Iminobrücke als besonders angeregt angenommen werden können.

Ein Versuch zur Klärung der Konstitution durch Reduktion zum Amin (Formel VII) und anschließenden Ringschluß zu einem 2-Amino- (3′, 4′-pyrido)-dihydro-phenazin, (analog zu den Versuchen von Koenigs und Jung, l. c. S. 144) (Formel VIII) scheiterte an der großen Empfindlichkeit des Triamins und an den zu geringen vorhandenen Substanzmengen, Die Reduktion mit Natriumsulfid oder mit Zink und Eisessig geht zwar glatt vonstatten, jedoch konnte ein reines unzersetztes Triamin nicht isoliert werden; ebensowenig gelang die Darstellung eines einwandfreien Tribenzoylderivates durch Eintragen von Benzoylchlorid in die alkalische Reduktionslösung. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln (Arbeiten in neutralem Gasraum usw.) war es nicht möglich, ein nicht oxydiertes Präparat in kristalliner Form zu erhalten. Die ätherischen Lösungen des entstehenden Reduktionsproduktes verfärben sich innerhalb ganz kurzer Zeit über violett nach tiefblauschwarz.

Ob zur Konstitutionsaufklärung durch einen Abbau beigetragen werden kann, erscheint mir unwahrscheinlich; denn bei allen hergestellten Stoffen dieser Reihe habe ich niemals eine Spaltung der NH-Brücke zwischen Benzol- und Pyridinring ohne weitergehende Zersetzung der Spaltstücke beobachten können.

Bei den Versuchen zur Herstellung der Di- und Trinitroderivate aus 4-Phenylaminopyridin trat in geringer Menge ein Nebenprodukt auf. Dieses erschwerte, trotz seines nur spurenweisen Auftretens, sehr die Identifizierung der Reaktionsprodukte durch Schmelzpunktsherabsetzung und durch seine intensiv rote Farbe. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol und Essigester (abwechselnd) konnte unter dem Mikroskop eine Anreicherung des Nebenproduktes beobachtet werden, während die Hauptreaktionsprodukte (Gemisch von Mono-, Di- und Trinitrokörpern) rein erhalten werden.
Der Schmelzpunkt wurde (an einer Mikroapparatur mit Thermoelement) zu 187° (korr.) bestimmt. Dies läßt die Annahme zu, daß es sich um Pikramid (Sm. 188°) handelt, das aus vielleicht in den Kristallen des Ausgangsmaterials eingeschlossenem Anilin entstanden sein kann. Zu einer Verbrennung reichten die Mengen des Nebenproduktes nicht aus, weshalb diesem Deutungsversuch nur der Wert einer Mutmaßung beigemessen werden kann.

Ist eine der beiden Stellen 2′ und 4′ des Benzolringes durch einen anderen Substituenten besetzt, so gibt die Nitrierung ein Derivat, in dem die f r e i e der beiden Stellen von der Nitrogruppe eingenommen wird. So entsteht aus p-Toluidin das 4′-Methyl-phenyl-amino-pyridin-4, das leicht nitriert werden kann zum 2′-Nitro-4′-methyl-phenylamino-pyridin-4 (Formel IX). Die Stellung der Nitrogruppe ist gesichtert durch die Bildung eines Triazols beim Diazotieren des aus (IX) durch Reduktion erhaltenen 2′-Amino-4′-methyl-phenylamino-pyridin-4.

Ensprechend entsteht aus o-Toluidin mit 4-Chlorpyridin das 2′-Methylphenylamino-pyridin-4, dessen 4′-Nitroderivat (Formel X) durch Reduktion den entsprechenden 4′-Aminokörper liefert; hieraus entsteht durch Diazotierung ein Derivat mit kupplungsfähiger Diazogruppe. Vergleicht man die Kupplungsprodukte dieses 2′-Methylderivates mit denen des unsubstituierten Diazokörpers, hergestellt aus 4′-Amino-phenylamino-pyridin-4, so ist durch die eingetretene Methylgruppe kaum eine Änderung des Farbtones, jedenfalls keine Verschiebung des Farbwertes festzustellen. Von weiterem Interesse sind die Aminoderivate dieser Reihe.

Zur Reduktion erweist sich zur Überführung der Nitrogruppen in die Aminogruppen am Benzolring das bereits lange bekannte Verfahren der Reduktion mit Natriumsulfid als am besten geeignet. Das Verfahren wurde von Kunz (14) für die Reduktion von 4-Chlornitrobenzol zu 4-Chloranilin in wässriger Lösung und von Blanksma (15) für die gleiche Reaktion in alko-

holischer Lösung angewandt. Später fand es durch Koenigs und Mitarbeiter (16) (17) auch Anwendung auf Nitrokörper der Pyridinreihe.

Alle bisher besprochenen Nitroderivate lassen sich (mit einer Ausnahme) sehr gut nach diesem Verfahren in die entsprechenden Amine überführen. Allein das 4'-Nitro-phenyl-amino-pyridin-4 mußte auf anderem Wege reduziert werden; der Grund liegt in der Unlöslichkeit dieser Verbindung in Wasser und ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol. Hier half die Reduktion mit Zinn-(2)-chlorid weiter, die erstmalig von Lellmann und Mayer (18) angewandt wurde, und in der Pyridinchemie durch Friedl (19) bei der Reduktion von 3-Nitropyridin zu 3-Aminopyridin Verwendung fand. Aus dem sich dabei bildenden Zinn-(4)-chlorid-Doppelsalz des Aminokörpers konnte leicht durch starke Natronlauge die Base 4'-Amino-phenyl-amino-pyridin-4 (Formel XI) freigemacht werden.

Alle anderen Amine sind wie gesagt durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper mit Natriumsulfid darstellbar, da sie sich alle leicht in Alkohol lösen. Die Reaktion geht schnell und ohne Schwierigkeiten vonstatten. Die von Blanksma (l. c.) beobachtete Bildung von Zwischenprodukten wie Nitrosoverbindungen u. a. konnte ich nicht feststellen. Jedoch war es nicht leicht, die freien Basen rein zu erhalten, da sie sehr leicht der Oxydation durch die Luft unterliegen. Deshalb wurde stets vor der Ausfällung der Basen aus den Lösungen ihrer mineralsauren Salze etwas Natriumsulfit zugesetzt. Die unter dieser Vorsichtmaßregel schon fast vollkommen farblos erhaltenen Fällungsprodukte wurden unter neutraler Gasatmosphäre (meist CO_2 oder N_2) abgesaugt und im Exsikkator unter der gleichen Atmosphäre getrocknet. Die gut kristallisierten Amine sind trocken auch an der Luft lange Zeit gut haltbar, ohne sich durch Oxydation zu verfärben.

Wie bereits besprochen, bieten die Diazotierungsprodukte dieser Aminokörper die Möglichkit, die Stellung der Aminogruppe festzulegen: Alle Derivate, die die Diazogruppe in Stellung 4' tragen, geben mit kupplungsfähigen aromatischen Verbindungen (α- und β-Naphthol, Thymol, Resorcin, den Naphthylaminen und ihren Sulfonsäuren usw.) Kupplungsprodukte von Farbstoffcharakter; dagegen bilden sich schon während des Diazotierens aus den 2'-Aminoderivaten die bereits erwähnten 1-(4-Pyridyl-)Benzotriazole, (deren schwerlösliche Sulfate sofort ausfallen). Dieser Reaktionsverlauf konnte auch dadurch nicht verhindert werden, daß eine kupplungsfähige

aromatische Verbindung in der Reaktionslösung bereits vorhanden war.

Durch die hohe Empfindlichkeit der Aminoderivate, die mit der Anzahl der Aminogruppen sich steigert und so dazu führt, daß das Triaminoderivat nicht mehr rein isoliert werden konnte, wird die Aufmerksamkeit auf Oxydationsprodukte dieser Körper gelenkt, die, wie einleitend bereits festgestellt wurde, interessant sind zur Feststellung der auxochromen Eigenschaften des Pyridinstickstoffes. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsprodukt aus N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit 4-Chlorpyridin dargestellt. Es zeigt sich als Ergebnis der Reaktion ein Produkt von hellgrüner Farbe (nach Entfernung der Nebenprodukte). (Formel XII.) Es gelang nicht, ein farbloses Produkt zu erhalten. Unterwirft man nun dieses Produkt der Oxydation (mit Bleidioxyd, Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Oxydationsmittelnl) in wässriger oder mineralsaurer Lösung, so zeigt sich bald an der dunkelroten bis braunen Verfärbung der Reaktionslösung das Auftreten von Oxydationsprodukten. Bei Arbeiten in sehr konzentrierten Lösungen fällt ein Produkt von dunkelbrauner Farbe an; aus verdünnten Lösungen erhält man es durch Einengen der Lösung im Vacuum.

Färbeversuche mit 2—5%igen Lösungen dieses Stoffes auf Wolle und tannierter Baumwolle zeigten eine weitere Merkwürdigkeit: Die Färbung auf Wolle war gelblichgrün bis hellbraun, die auf tannierter Baumwolle braun. Diese Erscheinung ist vielleicht in dem Sinne deutbar, daß auf Wolle eine Reduktion des Farbstoffes eintritt; dies wird wahrscheinlich gemacht durch die Ähnlichkeit des Farbtones der angefärbten Wolle mit der Farbe unreiner Produkte des nicht oxydierten Ausgangstoffes 4'-Dimethylamino-phenyl-amino-pyridin-4. Dagegen wird das Oxydationsprodukt auf tannierter Baumwolle ohne chemische Veränderung adsorbiert.

Alle mit diesem und mit allen anderen Farbstoffen der Pyrido-chinonimin-Reihe durchgeführten Färbeversuche zeigten deren schlechte färberischen Eigenschaften. Die Verbrennung [2]) der aus den verschiedenen Oxydationsversuchen erhaltenen

---

[2]) Bei der Mikroanalyse der Oxydationsprodukte zeigten sich große Schwierigkeiten, übereinstimmende Analysenwerte von zwei Verbrennungen eines Produktes der gleichen Herstellung zu erhalten. Auch Veränderungen der Verbernnungsbedingungen (Verlängerung der Verbrennunngszeit, Erhöhung der Temperatur, Beimengung von oxydativen Stoffen bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas usw.) gaben keine besseren Ergebnisse. Mehrmals konnte trotz Anwendung höchster Temperaturen ein unverbrannter Anteil von Substanz festgestellt werden.

Produkte zeigte von dem erwarteten Werten stark abweichende Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Man kann das Auftreten gefärbter Stoffe bei der Oxydation am besten durch Annahme der Umlagerung der Doppelbindungen im Benzolring zu einer Chinonstruktur und Ausbildung eines Chinonimins deuten. (XIII.) Entsprechend würde sich aus 4'-Aminophenylaminopyridin-4 ein Körper gemäß Formel XIV bilden. Die Versuche zur Herstellung dieses Körpers ergaben ein den aus obigen Versuchen erhaltenen Stoffen sehr ähnliches braunes pulvriges Produkt vom Sm. 281-83° (Zers.). Die Analysenwerte kommen den für Formel XIV errechneten Werten verhältnismäßig nahe. Dadurch wird die angegebene Formulierung wahrscheinlich gemacht, wenn man berücksichtigt, daß auch diese Produkte ebenso schwer verbrennbar waren wie die obenerwähnten Oxydationsprodukte des 4'-Dimethylamino-phenylaminopyridins-4. Es ist möglich, daß der erhaltene Farbstoff auch p-Chinon-(4-pyridyl-) imin (Formel XV) enthält, das durch weitere Oxydation (Ersatz der NH-Gruppe durch Sauerstoff) entstanden sein könnte. Die Darstellung dieses Produktes durch Oxydation des 4'-Oxy-phenylaminopyridins-4 scheiterte jedoch an der Unmöglichkeit, den genannten Stoff aus einem Reaktionsgemisch von 4-Aminophenol mit 4-Chlorpyridin rein zu isolieren. Im Verlauf dieser Reaktion bilden sich im Bombenrohr bei 180° teerige tiefschwarze Produkte, während ein Teil des 4-Aminophenols unvernädert in den kälteren Teil der Bombe sublimiert. Auch die Entstehung des Chinonimins (XV) durch Oxydation von 4'-Methoxy-oder 4'-Äthoxy-phenylaminopyridin-4 (XVI, XVII) konnte nicht bewiesen werden; die Analysen der entstandenen Oxydationsprodukte werden den geforderten Werten nicht gerecht.

Die nach diesen Ergebnissen nunmehr ganz vorsichtig durchgeführte Oxydation des 4'(N-Dimethyl-)aminophenylaminopyridins-4 zeigte, daß dabei Formaldehyd abgespalten wird. Der entstehende Stoff ist nicht einheitlich. Leider gelang eine weitere Reinigung nicht; deshalb wurde die Aufklärung dieser Reaktion aufgegeben.

Trotzdem darf wohl aus den aufgezeigten Ergebnissen geschlossen werden, daß die Entstehung gefärbter Oxydationsprodukte durch Bildung von Körpern gemäß Formel XIV hinreichend gesichert erscheint. Eine Darstellung dieses Vorgangs gemäß Formel XIVa wird den Tatsachen nicht gerecht. Dagegen spricht, daß dem so formulierten Körper keine farbgebenden Eigenschaften zukommen; denn wir wissen, daß die-

selbe Umlagerung der Doppelbindungen beim 2- und 4-Oxypyridin ebenso wie bei 2- und 4-Aminopyridin (20) eintreten kann, wobei die entsprechenden Pyridone bzw. Pyridonimine entstehen, ohne daß eine Farbe (im sichtbaren Gebiet des Spektrums) auftritt. Außerdem kann eine solche Umlagerung ohne jedes Oxydationsmittel stattfinden, während bei den Oxydationsversuchen stets ein Verbrauch an Oxydationsmitteln nachgewiesen werden konnte.

Außerdem enthält ein Stoff nach Formel XIVa eine primäre, also diazotierbare Aminogruppe. Die erhaltenen Oxydationsprodukte waren jedoch keineswegs diazotierbar. Ich schließe daraus auf die Richtigkeit der Formel XIV.

Eine weitere Versuchsreihe hatte die Aufgabe, Verbindungen von Farbstoffcharakter herzustellen, in denen ein Benzolring durch einen Pyridinring ersetzt ist. Aus vergleichenden Betrachtungen kann dann vielleicht eine Aussage über die farbbeeinflussenden Eigenschaften des Pyridinringes gemacht werden.

Zuerst wurde der Versuch unternommen, ein Pyridosafranin herzustellen. Safranine entstehen nach Nietzki durch Vereinigung eines Indamins oder dessen Reduktionsproduktes, eines 4-4′-Diaminodiphenylamins und eines primären aromatischen Amins unter Einwirkung von Oxydationsmitteln. Durch Untersuchungen von Körner und Schraube (21) wurde die „symmetrische" Formel von Bernthsen sichergestellt und ist heute wohl allgemein anerkannt. Safranine sind also 3-6-Diaminoderivate der 9-Phenyl-phenazoniumsalze (Formel XVI).

Es liegt nun der Gedanke nahe, das 4-4′-Diaminodiphenylamin durch das 4′-Aminophenylaminopyridin zu ersetzen, um auf diesem Wege zu einem Pyridosafranin zu gelangen. Die in dieser Richtung vor einiger Zeit am hiesigen chemischen Institut der Universität von Herrn Dr. G. Jung unternommenen Versuche zeigten die Möglichkeit der Bildung solcher Farbstoffe. Ich führte die damals aus Zeitmangel abgebrochenen Versuche zu Ende [3]) und konnte nach langen, leider auch sehr verlustreichen Reinigungs-Versuchen ein Produkt erhalten, das den für einen Stoff gemäß Formel XIX errechneten Analysenwerten fast vollkommen gerecht wird. (Auch hier muß erwähnt werden, daß die Substanz äußerst schwer verbrennbar ist. Sie neigt sehr dazu, stickstoffhaltige Kohlerückstände zu bilden.)

---

[3]) Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Dr. G. Jung für die Überlassung seines Präparates zu vergleichenden Untersuchungen zu danken.

Zu der gewählten Schreibart der Formel XIX ist zu sagen: Nach Arndt (21) kann man sich die Verteilung der Wertigkeiten eines Stickstoffatoms als Verschiebung der Kraftfelder und damit Verlagerung der Elektronenbahnen vorstellen. Es bleibt demnach freigestellt, ob man die Doppelbindungen entweder nach dem Pyridinring hin oder nach dem Benzolring schreibt, da es wohl als sicher gelten muß, daß sich die durch die Doppelbindungen angedeuteten Energieverteilungen in dauerndem Wechsel verschieben (Grenzzustände). Berechtigt erscheint jedoch die orthochinoide Schreibweise mit einem quaternären Stickstoff, denn neuere Arbeiten von Mumm und Hornhardt (23) stellen sicher, daß die orthochinoide Struktur eines Stoffes Ursache seiner Farbe ist. Möglich ist aber auch die para-chinoide Schreibweise (XX). Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln ist nicht möglich, da nicht bekannt ist, ob der Pyridinring die bevorzugte Entstehung des einen oder anderen Stoffes beeinflußt. Es darf also wohl auch hier eine Elektromerie angenommen werden. (24.)

Ein Vergleich der Farbtöne zeigt einen erheblichen Einfluß des Pyridinringes auf den Farbwert beim Austausch gegen den Phenylaminorest des einfachsten Phenosafranins (3-6-Diamino-9-phenylphenazonium-chlorid); während das Phenosafranin rote Färbungen gibt, färbt das Pyridosafranin in neutralem Bade tannierte Baumwolle sehr schnell und intensiv in blaugetöntem Violett, während Wolle nach längerer Färbezeit (aus sehr kurzer Flotte) violett angefärbt wird. Die Färbung entspricht etwa der eines Indaminblaus, d. h. also eines 2-3-Diphenyldiamino-6-amino-9-phenyl-phenazoniumchlorid. Dieser Farbstoff gehört zu der Indulinklasse. Wir sehen also beim Einbau eines Pyridinringes in das Phenazinringsystem eine starke Farbvertiefung; dieselbe Farbtiefe wird erst durch einen sehr stark belasteten Phenylring, (der im Falle des Indaminblaus 2 Phenylaminogruppen trägt,) erreicht.

Eine andere Klasse von Farbstoffen, die Fuchsine, ist ebenfalls geeignet, mit 4-Chlorpyridin in Reaktion zu treten, da ja im Molekül drei primäre Aminogruppen (bei den einfachen Vertretern dieser Klasse) vorhanden sind. Parafuchsin ist das Oxydationsprodukt des Tri-(p-aminopheyl)-methans. Durch Substitution des Amino-Wasserstoffs durch Phenylreste erhält man blaue Farbstoffe (Anilinblau). Georgiewicz (25) behauptet zwar, daß die Phenylsubstitution nur dann möglich ist, wenn die Ortho-Stellungen zu den Aminogruppen frei von Substituenten sind; jedoch ist dies durch neuere Ergebnisse wider-

legt. (26.) Die Substitution am Stickstoff wird durch Ortho-Substituenten (Methylgruppen) zwar erschwert, nicht jedoch unterbunden.

Diese Tatsache entspricht auch einer von mir gemachten experimentellen Erfahrung; denn es gelingt ohne Schwierigkeiten (wenn auch in geringerer Ausbeute als mit para-substituierten Aminen) aus o-Toluidin und 4-Chlorpyridin das 2'-Methyl-phenylaminopyridin-4 herzustellen.

Zu den Substitutionsversuchen wurde ein Handelspräparat des Fuchsins der Farbwerke Höchst der I. G. Farbenindustrie, Kristallfuchsin verwendet. Es zeigte sich, daß die erwartete Reaktion glatt eintrat, d. h. es entstehen dabei in der Tat 4-Pyridyl-Fuchsine. Die erhaltenen Stoffe sind infolge der Größe ihrer Moleküle nicht mehr kristallin zu erhalten; der basische Charakter ist nur äußerst schwach (ein Pikrat war nicht mehr darstellbar). Die Analysenergebnisse zeigten, daß zwei bis drei Moleküle Pyridin angelagert wurden; eine Trennung in die einzelnen Stoffe konnte trotz mühseliger Versuche nicht erzielt werden. Das erhaltene Farbstoffgemisch färbt Wolle und tannierte Baumwolle rotstichig blau an. Ein Vergleich der Farbtöne mit Farbstoffen der Fuchsinklasse zeigte, daß dem Pyridin als N-Substiuenten am Fuchsin kaum eine größere farbbeeinflussende Fähigkeit zukommt als dem Phenylrest. Zusammenfassend kann also auf Grund der in den letzten drei Absätzen besprochenen Versuchsreihen gesagt werden:

Der Pyridinring hat als Substiuent in Aminogruppen an Farbstoffen einen nachweisbaren Einfluß auf die Farbe, der ejdoch kaum größer ist, als der des Phenylrestes; denn:

1. Die von Willstätter und seinen Mitarbeitern (7, 8) und von Kehrmann (9) genau untersuchten Chinondiimine sind farblose krisalline Produkte, die sich gelb lösen. N-Phenyl-p-chinondiimin ist nach Willstätter und Moore ein in gelben Prismen kristallisierendes Produkt von schwachen färberischen Eigenschaften. Das hier beschriebene N(4-Pyridyl)-p-chinondiim (Formel XIV) ist ein brauner Körper, der Wolle braungelb anfärbt.

2. Die N-phenyl-substituierten Fuchsine zeigen eine Farbverschiebung von rot nach blau (das Triphenylfuchsin ist sogar schon grünblau). N-(Pyridyl)-substituierte Fuchsine sind ebenfalls blau. Baut man dagegen das Pyridin an Stelle eines Phenylringes in heterocyclische Körper ein, so zeigt der Pyridinring hier eine bedeutend stärkere farbverschiebende

Fähigkeit, die in etwa der gleichen Größenordnung erst von einem mehrfach substituierteen Phenylring erreicht wird.

Diese an sich sehr rohen Vergleiche lassen jedoch eine endgültige Aussage über die farbbeeinflussenden Eigenschaften des Pyridinringes noch nicht zu. Hierzu bedarf es noch ausführlicher Vergleichsmöglichkeiten und damit der Herstellung weiterer Farbstoffe mit Pyridin-Sustitution. Dies überschreitet jedoch den Rahmen dieser Arbeit und soll daher späteren Arbeiten vorbehalten werden.

In einer weiteren Reihe von Versuchen sollte festgestellt werden, ob eine Substitution des N-ständigen Wasserstoffatoms am 4-Phenylaminopyridin durch ein weiteres Pyridinmolekül möglich war. Das dabei zu erwartende Reaktionsprodukt 4-4-Dipyridylphenylamin (XXI) hätte interessante Vergleichsmöglichkeiten mit dem Triphenylamin bieten können, u. a. auch wegen der Versuche in analoger Weise zum Triphenylamin durch Verschmelzen mit Oxalsäure Farbstoffe zu erhalten (27).

Koenigs und Jung (6) hatten versucht, das N-ständige Wasserstoffatom des 4-4-Dipyridylamins zu substituieren. Der Stoff zeigt jedoch eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff aller möglichen Agenzien. Es gelang den Verfassern in keiner Weise ein tertiäres Amin darzustellen.

Meine Versuchsergebnisse mit 4-Phenylaminopyridin bestätigten die Nichtsubstituierbarkeit des Wasserstoffs eines sekundären Amins, das einen Pyridinring und einen Phenylrest trägt. Die zu der Herstellung des Triphenylamins gebräuchlichsten Verfahren versagten hier völlig. Nach Kochen von 4-Phenylaminopyridin mit 4-Chlorpyridin, Kaliumcarbonat und Naturkupfer C (entsprechend der für die Herstellung des Triphenylamins gegebenen Vorschrift [28]) konnte aus der Reaktionslösung kein tertiäres Amin isoliert werden; Phenylaminopyridin und 4-Oxypyridin (entstanden aus 4-Chlorpyridin) konnten aus der Reaktionslösung isoliert und mittels Mischschmelzpunkt identifiziert werden; daneben bildeten sich offensichtlich nicht analysierbare Gemische von Oxydationsprodukten.

Ebenso waren die Versuche zur Darstellung des 4-Phenylaminopyridin-Kaliums erfolglos und damit war die analoge Reaktion zur Herstellung des Triphenylamins (29) durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit 4-Chlorpyridin nicht zu verwirklichen.

Schließlich verliefen auch alle Versuche zur Herstellung von 4-4-Dipyridyl-phenylamin durch direktes Einwirken von

4-Chlorpyridin auf 4-Phenylamino-pyridin bei hohen Temperaturen (210—250°) im Bombenrohr ergebnislos. Die Ausgangsprodukte konnten fast unverändert wieder getrennt werden. Diese Ergebnisse entsprechen auch den Befunden bei der Herstellung des 4-Phenylamino-pyridins aus Anilin und 4-Chlorpyridin. Hier traten niemals z w e i Moleküle 4-Chlorpyridin mit einem Molekül Anilin in Reaktion, auch dann nicht, wenn zwei Mol 4-Chlorpyridin und nur ein Mol Anilin im Bombenrohr zur Reaktion gebracht wurden; das überschüssige 4-Chlorpyridin konnte neben dem entstandenen 4-Phenylaminopyridin unverändert zurückgewonnen werden.

Etwas überraschend war daher nach diesem negativen Ausgang der Versuche zur Herstellung eines Dipyridyl-phenylamins die Feststellung, daß 4-Chlorpyridin mit Diphenylamin in Reaktion tritt. Nach achtstündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 180° konnte, wenn auch in geringer Ausbeute, das erwartete Diphenyl-4-pyridylamin isoliert werden. Ein großer Teil des Diphenylamins geht allerdings dabei, offenbar durch Oxydation und Polymerisation, in schmierig-harzige Produkte über, deren Abtrennung die Reindarstellung des tertiären Amins sehr erschwert. Das Diphenyl-4-pyridylamin (Formel XXII) erwies sich als ein sehr reaktionsträges Produkt und zeigte einen Schmelzpunkt von 123°. Die Verbrennung der Substanz verläuft nur sehr schwer vollkommen; es war nur durch Anwendung höchster Temperaturen möglich, ein den geforderten Werten gerecht werdendes Analysenergebnis bei der Verbrennung zu erzielen.

Versuche zur Herstellung von Farbstoffen in der Oxalsäure-Schmelze (27) aus diesem tertiären Amin mußten wegen der geringen Ausbeute des Stoffes unterbleiben.

Abschließend wurde noch die Herstellung eines 4-4-Dipyridyl-p-phenylendiamins versucht (Formel XXIII), 2 Mol 4-Chlorpyridin werden mit 1 Mol p-Phenylendiamin im Bombenrohr bis 180° zur Reaktion gebracht. Aus den stark an Anilinschwarz erinnernden Reaktionsprodukten konnte nach vieler Mühe eine kleine Menge eines gelblichweißen Stoffes erhalten werden. Bis 300° war kein Schmelzen zu beobachten; erst durch Schmelzen auf einem Nickelspatel, der bis zur schwachen Rotglut erhitzt werden mußte, konnte der organische Charakter der Substanz erwiesen werden. Aus diesem hohen Schmelzpunkt erklärt sich wohl auch die Tatsache, daß alle gefundenen Stickstoffwerte unter dem für das Dipridyl-p-phenylendiamins geforderten Werte liegen. Trotzdem möchte ich annehmen, daß sich das erwartete 4-4-Dipyridyl-p-phenylendiamin gebildet

hat. Ein Versuch, durch Salzsäurebestimmung des Hydrochlorids über das Silberchlorid eine Reinheitskontrolle durchzuführen, verlief ebenfalls nicht sehr günstig; die gefundenen Werte liegen höher als die für das Dichlorhydrat geforderten, wohl auf Grund kleiner eingeschlossener Mengen von freier Salzsäure.

Zur Durchführung weiterer Versuche waren die vorhandenen Stoffmengen zu gering.

Mit der Herstellung des Dipridyl-p-phenylendiamins wurden die vergleichenden Betrachtungen und Versuchsreihen der farbebeeinflussenden Eigenschaften des Pyridins in seinen zur Herstellung von Farbstoffen geeigneten Verbindungen abgeschlossen.

Bei der Fortführung meiner Arbeit wandte ich mich einem sehr interessanten Gebiet der Pyridinchemie zu. Das Pyridin und seine Derivate haben in den letzten Jahren steigendes Interesse in der Pharmakologie und Chemotherapie gefunden. Davon zeugen wohl am besten die in steigender Zahl von der pharmazeutischen Industrie auf alle möglichen Pyridinderivate genommenen Patente.

Die weitest verbreiteten Präparate sind wohl das Coramin, das Diäthylamid der Nikotinsäure (30), sowie einige Jodderivate des Pyridins, wie Uroselektan B (das Dinatriumsalz der N-Methyl-3-5-dijod-4-oxypyridin-2-6-dicarbonsäure) und Perabrodil (das Diäthanolaminsalz der 3-5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure) (31). Ferner sind Ergebnisse von Koenigs, E. Hesse und G. Meissner (32) interessant, daß die spezifische antiseptische Wirksamkeit von Benzol-azo-Körpern gegen Tuberkelbazillen durch Ersatz eines Phenylringes durch den Pyridinring (Benzol-azo-pyridin) wesentlich erhöht wird.

Ich wandte mich daher den Versuchen zu, ein Pyridoacridon (Formel XXIV) zu synthetisieren, um dann festzustellen, ob auch die vom Rivanol und Atebrin (Derivate des 9-Aminoacridins) bekannte bakterizide Wirksamkeit durch die Einfügung des Pyridinringes verbessert werden kann. Acridon entsteht nach der grundlegenden Synthese von Graebe-Ullmann (33) aus o-Aminobenzophenon durch Oxydation mit Bleioxyd. Aber auch durch Wasserabspaltung aus Diphenylamino-o-carbonsäure ist ein Ringschluß zum Acridon möglich. Diese Reaktion haben Lehmstedt und Schrader (34) in neuester Zeit genauer untersucht. Sie benutzten für die ringschließende Wasserabspaltung Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid. Um nun ein Pyridoacridon herstellen zu können, versuchte ich

4-Chlorpyridin und o-Aminobenzoesäureèster zu verbinden, um so die zu einem Ringschluß geeignete Phenylaminopyridin-2'-carbonsäure (XXV) zu erhalten. Der Ester der o-Aminobenzoesäure wurde gewählt, um die Bildung innerer Salze auszuschalten, die eine Reaktion in der gewünschten Richtung verhindert, zumindenstens erschwert hätte.

Die Ergebnisse zeigten jedoch, daß die erwartete Reaktion nicht eintrat; aus den harzigen bernsteinfarbigen Produkten konnte ein Teil des o-Aminobenzoesäuremethylesters zurückgewonnen werden; aus dem verbleibenden dunkelbraunen Rest waren trotz aller Bemühungen keine identifizierbaren Stoffe zu isolieren. Auch die Anwendung größerer Mengen Ausgangsmaterial brachte keine besseren Ergebnisse und enttäuschte die Hoffnung, wenigstens Spuren der erwarteten o-Carbonsäure zu erhalten.

Trotzdem wurde das bernsteinfarbige Harz nach Entfernung der Hauptmenge o-Aminobenzoesäureester mit Schwefelsäure behandelt, um etwa zum Ringschluß befähigte Komponenten zur Reaktion zu bringen; es war zu hoffen, daß trotz aller Verunreinigungen ein etwa entstandenes Acridon auf Grund der Löslichkeitunterschiede isolierbar war.

Doch auch diese Hoffnung war vergeblich. Durch Umlösungsversuche aus Alkohol war keine Trennung von Substanzen zu erzielen; ein einheitliches Pikrat konnte nicht hergestellt werden. Die schließlich angewandte Destillation im Hochvacuum (0,5—1 mm Hg) bei 100—190° ergab eine bei 120 bis 130° übergehende gelbe ölige Substanz, die sich nicht kristallisierbar erhalten ließ und, in Alkohol gelöst, weder mit Pikrinsäure noch mit Mineralsäuren Salze bildete. Infolge der geringen Ausbeute (aus 20 g destillierten nur 200 mg des Öles) konnten keine weiteren Ergebnisse über die Natur der Verbindung erhalten werden. Die für Acridone bezeichnende Fluoreszenz wurde nicht beobachtet.

Da die Synthese des erhofften Acridons im hiesigen Institut auf anderem Wege von Nantka (35) erfolgreich durchgeführt wurde [4]), (und auch aus Mangel an weiterem Ausgangsmaterial) gab ich diesen zeitraubenden Versuch auf.

Nantka gelangte zu dem gewünschten Pyrido-acridon (XXIV) durch Ringschluß der 4-Anilino-pyridin-3-carbonsäure (XXVI). Ich sehe in diesem Ergebnis und den vergeblichen Ver-

---

[4]) Teichmann (36) gelang als erstem die Darstellung eines methylsubstituierten Pyrido-acridons; er ging jedoch auch von der entsprechenden 4-Anilinopyridin-3-carbonsäure aus.

suchen meinerseits einen neuen Beweis dafür, daß die Wasserstoffatome in Ortho - Stellung zu den 4 - Substituenten des Pyridins nicht angeregt sind, während die Ortho-Stellungen des Phenylringes angeregte Wasserstoffatome tragen, weshalb Nantka und Teichmann (l. c.) den Ringschluß vom Pyridin zum Phenylring durchführen konnten.

Um festzustellen, ob allgemein Amino-benzolcarbonsäuren mit Chlor-pyridin nicht reagieren oder ob die o-ständige Carbonsäure-Gruppe der Anthranilsäure die Reaktion behindert, versuchte ich N-pyridinsubstituierte Produkte der p-Aminobenzoesäure herzustellen. Diese bieten außerdem die Möglichkeit pharmakologischer Vergleiche.

Es ist bekannt, daß die Ester der p-Aminobenzoesäure anaesthesierende Eigenschaften haben (30). Es war daher interessant festzustellen, wie die Anlagerung des Pyridinringes die pharmakologischen Eigenschaften der Ester beeinflußt.

Im Gegensatz zum Anthranilsäureester geht die Reaktion zwischen 4-Chlorpyridin und 4-Aminobenzoesäure-äthylester glatt und in guter Ausbeute vonstatten. Der erhaltene Phenylaminoypridin-4'-carbonsäureäthylester ist ein schwach gelbes Pulver (XXVII). Er bildet leicht mit Mineralsäuren Salze.

Die Verseifung zur freien Carbonsäure (XXVIII) gelingt erst nach langem Kochen mit 2n-Natronlauge. Die Säure hat einen sehr hohen Schmelzpunkt (über 300°). Die anaesthesierende Wirkung des Esters ist durch die Pyridin-Substitution fast völlig verloren gegangen (Selbstversuch).

Die Versuche zur Feststellung weiterer pharmakologischer Eigenschaften dieses Pyridinderivates gehören nicht in den Rahmen dieser Arbeit. Die I. G. Farbenindustrie hat die Durchführung dieser Versuche entgegenkommenderweise zugesichert. Über ihre Ergebnisse soll an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung:

1. Es wird festgestellt, daß 4-Chlorpyridin mit primären aromatischen Aminen leicht reagiert. Es bilden sich dabei Derivate des 4-Phenylaminopyridins unter Salzsäure - Abspaltung.

2. Die Wasserstoffatome 2' und 4' (in Ortho- und Para-Stellung zum Brückenstickstoff; siehe Bezifferung Formel I) sind angeregt und leicht substituierbar. Eine etwas erhöhte Reaktionsfähigkeit in Stellung 3 des Pyridinringes konnte durch die Nitrierungsversuche wahrscheinlich gemacht werden.

3. Die Möglichkeit des Ersatzes eines Phenylringes durch einen Pyridinring in Farbstoffen verschiedener Klassen wird festgestellt; der Einfluß auf den Farbcharakter wird beschrieben.

4. Schließlich wurden Versuche zur Herstellung von Präparaten unternommen, die Rückschlüsse auf die pharmakologische Wirkung des Pyridins in diesen Verbindungen zulassen sollen.

Beschreibung der Versuche.

4-Chlorpyridin.

Aus 4-Oxypyridin, das man durch Spaltung des 4-Pyridylpyridiniumdichlorids [5]) mit Wasser im Autoklaven bei 150° erhält, entsteht mit Phosphorpentachlorid leicht 4-Chlorpyridin in der von Koenigs und Kinne (38) beschriebenen Weise.

Im folgenden seien einige bemerkenswerte Einzelheiten geschildert, die ich bei der oft wiederholten Durchführung dieser Reaktion beobachten konnte.

Als bequemstes Ausgangsmaterial dient das bei der Herstellung von 4-Oxypyridin anfallende Gemisch dieser Base mit Kochsalz, das einen Gehalt von zirka 50 Prozent 4-Oxypyridin hat. Es wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zur Reaktion gebracht. Zugabe von einigen Kubikzentimetern Phosphoroxychlorid erleichtert den Reaktionseintritt.

Nach dreistündigem Erhitzen wird die dickflüssige Reaktionsmischung in Wasser von 70° portionenweise eingetragen, wobei Zersetzung der überschüssigen Phosphorchloride eintritt. Darauf wird mit möglichst konzentrierter Natronlauge unter guter Kühlung alkalisch gemacht; ein Temperaturanstieg über 60° ist tunlichst zu vermeiden wegen der Flüchtigkeit des 4-Chlorpyridins mit Wasserdampf.

Aus der alkalischen Reaktionslösung (die einen typischen Farbenumschlag nach tiefdunkelrot bis rotbraun erfahren hat) wird das 4-Chlorpyridin mit Wasserdampf abgeblasen und das Kondensat sofort ausgeäthert. Dabei bleiben die stets auftretenden gefärbten Polymeriasationsprodukte in der wässrigen Phase zurück; der Ätherauszug ist farblos und wird sofort mit viel wasserfreiem Natriumsulfat scharf getrocknet. Die trockene, ätherische Lösung ist bei sorgfältigem Ausschluß

---

[5]) Für die Lieferung größerer Mengen dieses Stoffes bin ich der I. G. Farbenindustrie zu Dank verpflichtet.

von Feuchtigkeit und Licht lange haltbar. Schon die dünnen Feuchtigkeitsschichten an den Glaswänden der Gefäße genügen jedoch, um die Neubildung von Polymerisationsprodukten anzuregen. Es wurde beobachtet, daß die erhaltenen Ausbeuten schwanken; unreinere Ausgangsstoffe geben bessere Ausbeuten. Als reaktionsfördernde Verunreinigung konnte ich stets Eisen finden, in zwei Fällen auch Nickel.

Die Ausbeute wird kaum beeinflußt durch höhere Reaktionstemperatur (über 100°) oder längere Reaktionsdauer.

Durch weitgehenden Ausschluß von Feuchtigkeit in Reaktionsgefäßen und Ausgangsstoffen durch gute Trocknung gelang die Herstellung des bisher unbekannten 4-Chlorpyridinhydrochlorids. Die Reaktion wurde in diesem Falle bei 150° durchgeführt. Es wurde die Bildung eines farblosen, schön kristallinen Stoffes beobachtet, der sich in den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes abschied.

Zersetzung mit Alkalien liefert die freie Chlorpyridin-Base; die Salzsäurebestimmung gab die geforderten Werte. Das salzsaure Salz ist in trockener Luft lange beständig, verfärbt sich jedoch in feuchter Raumluft und zerfließt schnell. Die Substanz ist durch vorsichtige Sublimation in reinster Form erhaltbar und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 240° (nach zweimaliger Sublimation).

Das sublimierte Produkt wurde mit verdünnter Natronlauge gespalten und das Chlopyridin mit Äther schnell vollkommen extrahiert; die alkalisch wässrige Lösung, in der die Gesamtmenge HCl als Natriumchlorid vorlag, wurde mit Salpetersäure angesäuert, worauf die vorhandenen Chlorionen in bekannter Weise als Silberchlorid ausgefällt und ausgewogen wurden.

Analyse: 0,28513 g Subst. geben 0,27460 g AgCl.
für $C_5H_4NCl + HCl$: HCl ber. 24,32 % gef. 24,50 %.

4-(Phenyl-amino-)pyridin.

11,5 g ($^1/_{10}$ Mol) 4-Chlorpyridin werden mit 19 g ($^2/_{10}$ Mol) Anilin im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in 80 ccm 2n-Salzsäure gelöst. Beim Alkalischmachen der Lösung scheidet sich neben dem Reaktionsprodukt das überflüssige Anilin ab, das durch Destillation mit Wasserdampf entfernt wird. Aus der Lösung kristallisiert das 4-(Phenyl-amino-)pyridin in kleinen, derben Kristallen aus. Durch Kochen der salzsauren Lösung mit Aktivkohle und

heißes Fällen mit Ammoniak wird vollkommene Reinigung erzielt.

Ausbeute: 13,0 g, d. h. 76 % d. Th.

Die Base ist in verdünnten Mineralsäuren gut löslich, ebenso in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° (s. a. Koenigs (5)).

Analyse: 27,450 mg Subst. 7,88 mg CO_2, 14,04 mg H_2O, 9,500 mg Subst. 1,395 ccm N_2 t = 19° p = 731 mm Hg,

für $C_{11}H_{10}N_2$: ber. C 77,65 % H 5,88 % N 16,47 %

gef. C 77,38 % H 5,72 % N 16,51 %

Nitrierung von 4-(Phenyl-amino-)pyridin.

Bei den Versuchen, das Phenyl-amino-pyridin mit Nitriergemisch zu nitrieren, war auch bei vorsichtigem Einleiten der Reaktion (heftiges Rühren und langsames Steigern der Temperatur) ein plötzliches Eintreten der Reaktion, deren Heftigkeit sich oft explosionsartig steigerte, nicht zu vermeiden. Es wurden deshalb Versuche mit einem gelinderen Verfahren unternommen, die auch zu den gewünschten Ergebnissen führten.

17 g 4-(Phenyl-amino-)pyridin werden in 200 g 30prozentiger HNO_3 (72 ccm 63proz. HNO_3 in 100 H_2O gelöst, und die Lösung unter gutem Rühren auf 70° erhitzt. Zur Einleitung der Reaktion werden 0,5 g $NaNO_2$ in Portionen zugesetzt. Der Beginn der Umsetzung zeigt sich in einer Verfärbung der rotbraunen Lösung. Nach etwa einer 1/4 Stunde ist die Verfärbung nach dunkelgrün beendet. Die Temperatur der Lösung steigt in dieser Zeit auf ca. 80—85° C. Nun läßt man unter weiterem Rühren langsam abkühlen, wobei gelbe Kristalle vom Nitrat des neuen Körpers auskristallisieren. Nach drei Stunden saugt man auf der Glasfritte ab, wäscht mit kaltem Wasser und darauf mit Alkohol aus und trocknet bei 110° im Lufttrockenschrank.

Ausbeute ca. 20 g = 70 %

Dieses Salz wird nun in 1500 ccm Wasser heiß gelöst. Mit verdünntem Ammoniak fällt ein Gemisch von 2 Basen, woraus man durch mehrfaches Auswaschen mit kochendem Wasser eine zitronengelbe, einheitliche Substanz erhält, die sich als 4'-Nitro-phenyl-amino-pyridin-4 durch Reduktion zum Amin identifizieren läßt. Die Aminogruppe in Stellung 4' ist diazotierbar und kuppelungsfähig (s. allg. Teil).

Ausbeute: 12,0 g, d. h. 55,8 % d. Th.

Die Base ist unlöslich in H_2O, schwer löslich in neutralen organischen Lösungsmitteln, gut löslich in verdünnten Mineralsäuren. Sm. > 300°.

Analyse: 30,222 mg Subst. 68,09 mg CO_2 u. 10,84 mg H_2O
6,650 mg Subst. 1,185 ccm N_2; t = 17° p = 749 mm
für $C_{11}H_9O_2N_3$: ber. C 61,39 % H 4,18 % N 19,54 %
gef. 61,45 % 3,99 % 19,32 %

Das Nitrat erhält man durch warmes Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure und langsames Verdunstenlassen in schönen langen Spießen, die gelb gefärbt sind und sich mit intensiv gelber Farbe in Wasser lösen lassen.

Sm. 203—204° unter Zersetzung.

Aus dem Waschwasser des para-Nitrokörpers kristallisiert beim Abkühlen ein orangegelbes Produkt in langen filzigen Nadeln aus, das sich als 2'-Nitro-phenyl-amino-pyridin-4 durch Reduktion zum Amin identifizieren ließ. Die Aminogruppe in Stellung 2' bildet beim Diazotieren unter Ringschluß ein Triazol (s. allg. Teil).

Sm. 98—99° (korr.).

Die Base ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol etwas leichter, gut dagegen in verdünnten Mineralsäuren. Die Verbrennung des Nitrats (Sm. 182° korr.) ergab, daß die Base einsäurig reagiert. Ausbeute 15 %.

Analyse: 30,764 mg Subst. 53,95 mg CO_2 9,6 mg H_2O
6,981 mg Subst. 1,215 ccm N_2 t = 18° p = 759 mm
für $C_{11}H_9O_2N_3 + HNO_3$: ber. C 47,48% H 3,597% N 20,15%
gef. 47,83% 3,49 % 20,23%

Das Pikrat kristallisiert in schönen, kräftig gelben Nadeln vom Sm. 194°.

4'-Amino-phenylamino-pyridin-4.

14 g 4'-Nitro-phenylamino-pyridin-4 werden unter Rühren in Portionen in eine heiße Lösung von 50 g krist. Zinn-2-chlorid in 40 ccm conc. Salzsäure eingetragen. Nach Zufügen von weiteren 2 g Zinn-2-chlorid in 5 ccm conc. Salzsäure wird auf freier Flamme bis zur klaren Lösung erhitzt.

Die braune Lösung wird mit 10 ccm Salzsäure (25%) versetzt und erstarrt in der Kälte zu einer grünlichen Kristallmasse, dem Zinn(4)chlorid-Doppelsalz des Aminokörpers. Nach scharfem Absaugen auf der Glasfritte und Waschen mit conc. Salzsäure wird das Salz im Vacuum bei Wasserbadtemperatur getrocknet.

Das trockne Doppelsalz wird in kleinen Anteilen in eine kalte Lösung von 25 g NaOH in 125 ccm H_2O eingetragen, wobei das Zinn-4-chlorid als Natriumstannat gelöst wird. Nach $^3/_4$ Stunden Rühren wird die ausgefallene Base abgesaugt, mit 2n-Natronlauge und darauf mit Eiswasser gewaschen und im Lufttrockenschrank getrocknet. Die schwach bräunlich gefärbte Base (Oxydationsprodukte) wird durch Kochen der Lösung des salzsauren Salzes mit Aktivkohle und Ausfällen mit Ammoniak rein erhalten. Sie ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Benzol, schwer in Wasser. Sm. 174 bis 175° (korr.) Ausbeute ca. 70%.

Analyse: 30,898 mg Subst. 80,33 mg CO_2 u. 15,07 mg H_2O
7,098 mg Subst. 1,403 ccm N_2 t = 22 p = 746 mm
für $C_{11}H_{11}N_3$ ber. C = 71,35% H = 5,94% N = 22,70%
gef. 70,90% 5,47% 22,45%

Das Pikrat fällt aus Alkohol in schönen derben, kräftig orangefarbenen Kristallen Sm. 205°.

2′-Amino-phenyl-amino-pyridin-4.

Durch Reduktion des o-Nitrokörpers in akalischer Lösung mit Natriumsulfid im Überschuß erhält man bei kurzem Erwärmen unter Rückflußkühlung eine rötlichbraune gefärbte Lösung, aus der nach Einengen und heißem Filtrieren ein Stoff in schwachbraunen feinen Nadeln auskristallisiert. Er wird in Salzsäure gelöst und seine Lösung mit Aktivkohle unter Zusatz von einer Spur Natriumsulfit farblos erhalten. Aus der lauwarmen Lösung fällt man mit Ammoniaklösung die Base in farblosen Nädelchen aus, die sich bei schnellem Absaugen und Trocknen im Hochvacuum unter Vermeidung von Luftzutritt lange farblos erhalten lassen. Bei Stehen an der Luft tritt bald Braunfärbung ein. (Oxydation.) Sm. 175° (korr.) Sulfat: Sm. 235° (Zersetzung) Pikrat 271° (Zersetzung).

Analyse: 1,351 mg Subst. 0,265 ccm N_2 t = 24° p = 759 mm
für $C_{11}H_{11}N_3$ ber. 22,70% gef. 22,51%.

1-(4-Pyridyl)-benzotriazol.

lg 2′-Amino-phenyl-amino-pyridin-4 wird in 2-n-Schwefelsäure gelöst und bei 0 bis 5° diazotiert. Nach längerem Stehenlassen entstehen derbe Kristalle des Sulfats des Triazols, das sich leicht fast hundertprozentig bildet. Aus der heißen wäßrigen Lösung des abgesaugten und gut gewaschenen Sulfats

wird das Triazol fast farblos (schwacher grauer Schimmer) in feinen filzigen Nadeln ausgefällt.

Sm. 141—142°; Sulfat 206° (Zers.).

Analyse: 5,320 mg Subst. 1,380 ccm N_2 t = 22° p = 741 mm
für $C_{11}H_8N_4$ ber. N = 28,57 % gef. N = 28,60 %

Diazotierung des 4'-Aminophenylaminopyridin-4.

10 g 4'-Aminophenylaminopyridin-4 werden in 120 ccm 2n-Salzsäure gelöst und (unter Kühlung mit Eiskochsalzgemisch) bei 0° mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert. Dabei tritt Gelbfärbung ein; bei höheren Temperaturen während des Diazotierens färbt sich die Reaktionslösung rot und die Ausbeute an Kupplungsprodukten ist geringer.

Die erhaltene Diazolösung kuppelt gut mit geeigneten Stoffen in alkalischer, neutraler und saurer Lösung. Sie behält bei tieferen Temperaturen ihre Kupplungsfähigkeit tagelang. Mit Thymol entsteht zuerst eine rotbraune, siegellackähnliche, zähflüssige Masse, die nach längerem Stehen zu einem rotbraunen Pulver wird. Das Rohprodukt löst sich gut in Alkohol mit tiefroter Farbe und wird durch Ausfällen mit Wasser in reinerer Form erhalten. Nach diesem mehrfach wiederholten Reinigungsprozeß liegt die Verbindung als braungetönt-orangefarbenes Pulver vor.

Sm. 239° (korr.).

Analyse: 10,100 mg Subst. 1,430 ccm N_2 t = 19° p = 743 mm
für $C_{21}H_{22}ON_4$ ber. N_2 = 16,21 % gef. = N 16,18 %

Das Kupplungsprodukt ist in Säuren und auch in verdünnten Alkalien gut löslich.

Wolle und tannierte Baumwolle werden bräunlich-orange angefärbt.

Mit Resorcin entsteht in alkalischer Lösung ein Kupplungsprodukt von brauner Farbe, das Wolle und tannierte Baumwolle schön goldbraun anfärbt. Bei Kupplung mit 2-6-Naphtylaminsulfosäure in wässrig-alkoholischer Lösung entsteht ein Kupplungsprodukt von rotvioletter Farbe. Es gibt schön rote (in höheren Konzentrationen bräunlich getönte) Färbungen. Das Kupplungsprodukt mit 2-8-Naphtylaminsulfosäure (einer sehr schwer löslichen und langsam kuppelnden Säure) zeigt sich in sehr geringer Ausbeute als rotvioletter Körper von schlechten färberischen Eigenschaften; die Färbungen sind rot.

2′-4′-Dinitro-phenylaminopyridin-4.

Durch Anwendung von heftiger wirkenden Nitriermitteln gelangt man zu einem Dinitroderivat des Phenylaminopyridins.

Als bestes Ausgangsmaterial für diese Nitrierung erwies sich das 2′-Nitrophenylaminopyridin. Dieses (2 g) wurde in Portionen in 10 ccm konzentrierter Salpetersäure eingetragen, unter gutem Rühren durch langsames Erhitzen bis zum Sieden gelöst und die Nitrierung durch Zugabe von kleinen Mengen Natriumnitrit in Gang gebracht. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch Aufhören der Stickstoffoxydentwicklung (etwa nach 20 Minuten).

Beim Verdünnen mit Wasser und Abkühlen fällt das Nitrat der neuen Base als feinkristallines, gelbes Pulver aus. Sm. 179° (Zers.). Das Nitrat ist beständig und in Wasser gut löslich.

Neutralisiert man die verdünnte Nitrierlösung vorsichtig mit Ammoniak, so beobachtet man zuerst eine Ausfällung des Nitrats, das wieder in Lösung geht. Kurz vor Erreichung des Neutralpunktes schlägt die gelbe Farbe der Lösung nach orange um und die Base fällt in leuchtend orangefarbenen derben Kristallen. Der Stoff ist fast vollkommen rein; eine weitere Reinigung geschieht am besten durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol. Sm. 194° (korr.).

Analyse: 28,978 mg Subst. 54,23 mg CO_2 8,00 mg H_2O
5,253 mg Subst. 1,005 ccm N_2 $t = 21°$ $p = 750$ mm
für $C_{11}H_8O_4N_4$ ber. C = 50,77 H = 3,08 N = 21,55 %
gef. 51,04 3,09 21,92 %

Die Darstellung des Dinitroderivates ist auch unter den gleichen Bedingungen aus 4′-Nitrophenylaminopyridin oder aus Phenylaminopyridin direkt möglich, jedoch verläuft sie hier im Gegensatz zum 2′-Nitroderivat nicht mit hundertprozentiger Ausbeute.

Geht man vom Phenylaminopyridin aus, dann macht die Trennung der drei entstehenden Nitroderivate große Schwierigkeiten. Eine Angabe genauer Ausbeutezahlen ist hierbei nicht mehr möglich.

Aus der Herstellbarkeit des Dinitroderivates aus den 4′- und 2′-Nitroderivaten geht die Stellung der Nitrogruppen in 2′ und 4′ klar hervor.

2′, 4′-Diamino-phenylaminopyridin-4.

Die Reduktion der 2′, 4′-Dinitroderivates geht leicht in wässrig-alkoholische Lösung unter Rückflußkühlung mit Natriumsufid vonstatten.

2 g Dinitroderivat werden in eine Lösung von 10 g Natriumsulfid in 100 ccm Wasser portionsweise bei 70° eingetragen. Nach Zugabe von 30 ccm Alkohol wird die Reaktionslösung 1½ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich allmählich nach rotbraun. Nach ½ Stunde werden weitere 2 g Natriumsulfid in 10 ccm Wasser zugesetzt.

Nach Beendigung der Reduktion wird der Alkohol auf offener Flamme oder vorteilhaft bei vermindertem Druck verdampft. Aus der eingeengten Reaktionslösung fallen nach gutem Kühlen schmutzigbraune, derbe Kristalle, die nach wiederholtem Reinigen der mineralsauren Lösungen der Base mit Aktivkohle unter Zugabe von Natriumsulfit und Fällen mit Ammoniak (Filtration der heißen Lösung in gut gekühlter Ammoniaklösung) fast farblos erhalten werden. Die trockne Substanz bleibt längere Zeit im Vacuum-Exsikkator farblos; an feuchter Luft tritt schnell Verfärbung über violett nach braun ein; das salzsaure Salz verfärbt sich schneller, am haltbarsten ist das Susfat.

Ausbeute: 80 % Rohprodukt. Die Reinigung ist verlustreich.

Bei der Verbrennung bilden sich offenbar schwer verbrennbare Oxydationsprodukte; die Werte bleiben für alle drei Elemente unter den geforderten.

Analyse: 23,47 mg Subst. 56,24 mg CO_2 11,85 mg H_2O
7,157 mg Subst. 1,765 ccm N_2 t = 18° p = 723 mm
für $C_{11}H_{12}N_4$ ber. C = 66,0 % H = 6,0 % N = 28,0 %
gef. = 65,35 % 5,65 % 27,52 %

Diazotierung des 2′, 4′-Diaminoproduktes.

0,2 g der Diaminobase werden in 5 ccm Salzsäure gelöst und beig 0° (Kühlung mit Eiskochsalzgemisch) mit 0,15 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ccm Wasser diazotiert. Dabei wird eine geringe Ausscheidung von feinsten Kristallen beobachtet, die offenbar das schwer lösliche Hydrochlorid des Diazoniumtriazols sind. Eine Identifikation war wegen der geringen Mengen nicht möglich. Nach ½ Stunden wird die Diazollösung unter gutem Rühren in eine Lösung von 0,2 g β-Naphtol in 10 ccm 2n-Natronlauge eingetragen. Sofort tritt Kuppelung ein und ein dunkelroter Farbstoff fällt flockig aus. Er wird abgesaugt, mit viel Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 0,25 g = 68 % der Th.

Die Verbindung ist schwer löslich in Mineralsäuren und Alkohol, besser in Alkalilaugen.

Die färberischen Eigenschaften sind infolge der Schwerlöslichkeit nicht günstig, der Farbstoff zieht jedoch intensiv dunkelrot auf Wolle auf; die Färbung ist gut lichtecht. Die Analyse zeigt, daß, wie erwartet, eine Diazogruppe sofort den Ringschluß zum Triazol ausführt und nur eine Gruppe kupplungsfähig bleibt.

Analyse: 6,257 mg Subst. 1,235 ccm N_2 t = 20° p = 743 mm
für $C_{21}H_{14}N_6O$ ber. N = 22,95 % gef. N = 22,48 %

2′-4′-x-Trinitrophenylamino-pyridin-4.

Durch stärkstes Nitrieren gelingt die Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Phenylaminopyridin.

Als bestes Ausgangsmaterial dient das 2′, 4′-Dinitroderivat, da es nur äußerst schwer gelingt, die z. B. bei Verwendung von Phenylaminopyridin zur Nitrierung entstehenden vier möglichen Nitrierungsprodukte zu trennen. Ein dabei auftretendes Nebenprodukt ist im theoretischen Teil erwähnt.

0,2 g Dinitroderivat werden in einem Gemisch von zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil konzentrierter Salpetersäure kalt gelöst. Dann wird in die zum Sieden erhitzte Lösung Natriumnitrit in kleinen Portionen eingetragen, so daß ständig Stickoxyde vorhanden sind. Nach 1/2 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und die abgekühlte Lösung auf Eiswasser gegossen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Schon bei $p_H = 2{,}0$ beginnt die Ausfällung des Nitrokörpers; sie ist vor Erreichung des Neutralpunktes beendet.

Der Nitrokörper kristallisiert aus Alkohol oder Essigester in schönen tieforangerot gefärbten Blättern und Prismen von Schmelzpunkt 196°. (Der Mischschmelzpunkt mit dem 2′-4′-Dinitroderivat (194°) zeigt eine deutliche Depression von zirka 30°. Bemerkenswert ist, daß der Stoff bei dem Umkristallisieren aus Benzol tiefgelb anfällt, eine Tatsache, die die Trennung von dem übrigen Nitrierungsprodukten zuerst sehr erschwerte.)

Analyse: 6,889 mg Subst. 1,433 ccm N_2 t = 22° p = 730 mm
für $C_{11}H_7O_6N_5$ ber. N = 22,95 % gef. N = 23,12 %

Obwohl die Reduktion des Trinitrokörpers mit Natriumsulfid in Alkohol leicht vonstatten geht, gelang die Reindarstellung des Amins nicht infolge der sehr großen Luftempfindlichkeit (s. o.).

2′-Methyl-phenyl-amino-pyridin.

30 g o-Toluidin werden mit 23 g 4-Chlorpyridin im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 170° erhitzt. Nach langsamem Abkühlen wird die violettrote Substanz in 2n-Salzsäure gelöst und die Lösung darauf mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das überschüssige o-Toluidin wird mit überhitztem Wasserdampf fast völlig abgeblasen. Aus der alkalischen Lösung kristallisiert beim Abkühlen ein schwach braunviolett gefärbter Stoff in langen filzigen Nadeln. Er wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und zur Reinigung in verdünnten Mineralsäuren (meist wurde Salzsäure verwandt) gelöst. Die Lösung wird mit Tierkohle (unter Zugabe von etwas Natriumsulfit) entfärbt und heiß in eisgekühlter Ammoniaklösung filtriert. Dabei fällt die fast vollkommen reine Base farblos aus. Bei Trocknung der feuchten Substanz im Trockenschrank verfärbt sie sich tief rotviolett. Die Färbung ist durch nochmaliges Umfällen (wie beschrieben) wieder entfernbar.

Sm. 136° (korr.).

Analyse: 9,213 mg Subst. 1,490 mg N_2 t = 19° p = 763 mm
für $C_{12}H_{12}N_2$ ber. 15,22 % gef. 15,14 %

Offenbar unter Einfluß der o-ständigen Methylgruppe ist die Ausbeute bei dieser Reaktion geringer als bei den Reaktionen mit p-substituierten Aminen. Sie beträgt nur ca. 40 %.

2′-Methyl-4′-nitro-phenylaminopyridin-4.

Die Nitrierung geht leicht unter den beim Phenylaminopyridin beschriebenen Bedingungen (mit ca. 30prozentiger Salpetersäure) vonstatten.

Beim Abkühlen kristallisiert aus der Reaktionslösung das Nitrat der Methyl-nitrobase in schönen hellgelben Prismen aus. Es ist in Wasser leicht löslich; aus der wässrigen Lösung fällt beim Alkalischmachen die Base in kräftig gelb gefärbten Kristallen.

Sm. 176°.

Analyse: 8,487 mg Subst. 1,370 ccm N_2 t = 21° p = 755 mm
für $C_{12}H_{11}O_2N_3$ ber. N = 18,35 % gef. N = 18,62 %

2′-Methyl-4′-amino-phenylamino-pyridin-4.

Die Reduktion des Nitrokörpers mit Natriumsufid in wässrig alkoholischer Lösung geht glatt vonstatten. Dabei bildet sich ein braunes, öliges Produkt, das ausgeäthert wird.

Nach Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung bleibt ein schwach gelbes kristallines Pulver zurück, das durch Umfällen (in beschriebener Weise) farblos erhalten wird. (Nadelbüschel).

Sm. 169°.

Analyse: 5,311 mg Subst. 0,955 ccm N_2 t = 19° p = 769 mm
für $C_{12}H_{13}N_3$ ber. N = 21,11 % gef. N = 21,27 %

Das Amin ist leicht diazotierbar und gibt mit den beim 4'-Aminophenylaminopyridin erwähnten Kupplungsprodukten Farbstoffe, die sich im Farbton bei Anfärbungen von Wolle und tannierter Baumwolle kaum von diesen unterscheiden; die Methylgruppe hat also keinen wahrnehmbaren farbändernden Einfluß.

4'-Methyl-phenylaminopyridin-4.

22 g p-Toluidin werden mit 11 g 4-Chlorpyridin 7 Stunden im Einschmelzrohr auf 180—185° erhitzt. (Das Toluidin ist bereits bei Zimmertemperatur fast völlig löslich in 4-Chlorpyridin.)

Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einer klaren, durchsichtigen braunen Masse und wird mit heißer 2n-Salzsäure gelöst. Aus dem hieraus mit Ammoniak gefällten Basengemisch wird mit überhitztem Wasserdampf der Hauptteil des unzersetzten p-Toluidin abgeblasen. Nach Erkalten der Lösung wird das bräunliche kristalline Produkt scharf absaugt und getrocknet.

Diese Base ist durch Lösen in Mineralsäuren, Klären der Lösung mit Tierkohle und Filtration der heißen Lösung in eiflgekühlte Ammoniaklösung rein zu erhalten. Die ist schwer löslich in Wasser, leichter in neutralen organischen Lösungsmitteln.

Sm. 205°, Ausbeute ca. 70 %.

Analyse: 6,465 mg Subst. 0,855 ccm N_2 t = 18° p = 752 mm
für $C_{12}H_{12}N_2$ ber. N = 15,22 % gef. 15,35 %

Das kräftig gelb gefärbte Pikrat kristallisiert in filzigen Nadeln (bei schneller Abkühlung).

Sm. 201°.

2'-Nitro-4'-Methyl-phenyl-amino-pyridin-4.

2 g 4'-Methylphenylaminopyridin werden im 30prozentiger Salpetersäure (7,5 ccm konzentrierter Säure und 10 ccm Wasser)) gelöst und die Lösung unter Rühren auf 70° erwärmt. Zur Einleitung der Nitrierung werden kleine Mengen Natriumnitrit zugegeben. Die Nitrierung ist begleitet von einer Auf-

hellung der Färbung der Lösung. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur auf 90° an und wird danach noch eine Stunde auf 70° gehalten.

Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Nitrat des Nitroproduktes aus. Sm. 151°.

Aus der wässrigen Lösung des Nitrats fällt Ammoniak die Base als orange-gelbes Produkt, das durch Umkristallisation aus Alkohol in kräftig-gelben Nadeln erhalten wird. Sm. 123° (korr.).

Analyse: 8,280 mg Subst. 1,333 ccm N_2 t = 18,5° p = 749 mm
für $C_{12}H_{11}O_2N_3$ ber. N = 18,36% gef. N = 18,54%

Das Pikrat kristallisiert in schönen hellgelben Tetraedern und Prismen. Sm. 215°.

Die Analyse des Nitrats beweist erneut, (wie beim 2'-Nitrophenylaminopyridin), daß die Base nur ein Molekül Säure zur Salzbildung benötigt, d. h. daß die Iminogruppe nicht basisch reagiert.

10,290 mg Subt. 1,650 ccm N_2 t = 20° p = 756 mm
für $C_{12}H_{11}O_2N_3 + HNO_3$ ber. N = 19,18% gef. N = 19,02%

2'-Amino-4'-Methyl-phenyl-amino-pyridin-4.

Das Nitromethylderivat läßt sich leicht mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung reduzieren. (Vorschrift siehe bei 2'-Amino-phenylaminopyridin-4).

Aus der alkalischen Lösung wird das Amin ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abgedampft. Die Base kristallisiert in dichten Nadelbüscheln, die noch bräunlich schimmern. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wird sie rein und farblos in filzigen Nadeln erhalten, die bei schneller Trocknung unter Kohlensäure auch lange Zeit farblos erhaltbar sind. Die Ausbeute an roher Base ist fast quantitativ, wenn man die Reaktionslösung zur Trockne eindampft und mit Äther extrahiert.

Sm. 143° (korr.)

Analyse: 5,652 mg Subst. 1,005 ccm N_2 t = 20° p = 764 mm
für $C_{12}H_{13}N_3$ ber. N = 21,11% gef. N = 21,31%

5-Methyl-1-(4-Pyrido)-benzotriazol-8,9.

Das o-Amin ist glatt diazotierbar. Die Diazogruppe führt sofort (in fast 100%iger Ausbeute) den Ringschluß zum Triazol aus. Schon während der portionenweisen Zugabe der Natrium-

nitrilösung fällt bei guter Kühlung das schwerlösliche Sulfat des Triazols aus. Aus dem feinkristallinen Sulfat (Sm. 205° unter Zersetzung) wird mit Ammoniak das Triazol freigemacht. Es kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln. Sm. 141°.

Analyse: 4,259 mg Subst. 0,975 ccm N_2 t = 20° p = 758 mm
für $C_{12}H_{10}N_4$ ber. N = 26,67% gef. N = 26,60%

Aus 0,2 g Ausgangssubstanz wurden 0,190 g Triazol rein erhalten; die Reaktion verläuft also mit fast 90%iger Ausbeute.

4-Pyridyl-diphenylamin.

Entgegen den Erwartungen reagierte der Iminowasserstoff des Diphenylamins mit 4-Chlorpyridin.

11 g 4-Chlorpyridin wurden mit 17 g Diphenylamin im Bombenrohr 8 Stunden auf 170° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe wurde ein deutliches Entweichen von Gasen (Zersetzung) beobachtet. Aus dem tiefschwarzen Reaktionsgemisch läßt sich ein großer Teil der enstandenen Substanzen mit heißer Salzsäure herauslösen; diese Lösung wird mehrfach mit Tierkohle behandelt. Aus der natriumcarbonat-alkalisch gemachten Lösung fällt ein flockiger, schmutzigbrauner Körper, der leicht mit Äther extrahiert werden kann. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird eingeengt. Nach Kühlung mit Eis kristallisiert ein Stoff in schönen, großen bräunlichen Kristallen vom Sm. 114/5°. Durch nochmalige Wiederholung desselben Reinigungsprozesses erhält man ein fast farbloses Produkt, das durch letzmaliges Lösen in Salzsäure und Filtrieren der mit Tierkohle behandelten Lösung in eisgekühlte Ammoniaklösung völlig rein zu erhalten ist. Sm. 123°. Die Ausbeute an Reinprodukt ist sehr gering.

Analyse: 30,42 mg Subst. 2,895 ccm N_2 t = 20° p = 755 mm
für $C_{17}H_{14}N_2$ ber. N = 11,38% gef. N = 11,01%

Trotz der glatten Löslichkeit der Base in Mineralsäuren zeigten die Salze keinen scharfen Schmelzpunkt; sie wurden (infolge der geringen vorhandenen Substanzmengen) gewonnen durch Eindampfen der Lösungen von Spuren der Base in Mineralsäuren und zeigten keine einwandfreie Kristallisation. (Die Herstellung größerer Mengen unterblieb aus Zeitmangel.)

4'-Dimethylamino-phenylaminopyridin-4.

18 g 4-Chlorpyridin werden mit 23 g Dimenthyl-p-phenylendiamin im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 180—185° erhitzt. Das hellbraune Reaktionsprodukt wird in heißer verdünnter

Salzsäure gelöst und die Lösung mehrfach mit Tierkohle geklärt. Aus der schnell abgekühlten Lösung wird die Base mit verdünntem Ammoniak flockig ausgeschieden. Nach nochmaligem Umfällen und Umkristallisieren aus 90prozentigem Alkohol wird die Base rein erhalten.

Ausbeute: 23 g = 68 % d. Th.
Sm. 212° (korr.).

Die Substanz ist hell olivgrün; sie ist in Alkohol gut, besser jedoch in Mineralsäuren löslich. Die sauren Lösungen verfärben sich bei längerem Stehen an der Luft dunkelrotbraun.

Die Verbrennung dieses Stoffes bereitet ebenfalls große Schwierigkeiten.

Analyse: 9,757 mg Subst. 1,725 ccm N_2 t = 22° p = 717 mm
für $C_{13}H_{15}N_3$ ber. N = 19,72 % gef. N = 19,30 %

4'-Methoxy-phenylaminopyridin-4.

11 g 4-Chlorpyridin werden mit 25 g p-Anisidin 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Die tiefblau gefärbte Reaktionsprodukt löst man in verdünnter Salzsäure und fällt nach Reinigung mit Tierkohle die Base mit Natronlauge aus. Die Reinigung wird so oft wiederholt, bis die Lösung der mineralsauren Salze fast farblos ist. Die daraus ausgefüllte Base kristallisiert in schwach bläulich schimmernden Nadelbüscheln; sie zeigt nach Umkristallisation aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 171°.

Das Pikrat schmilzt bei 180°; es kristallisiert schön in großen gelben Nadeln.

Die Analyse erweist die Identität mit dem von Koenigs, Büren und Jung (10) beschriebenen Präparate; ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

4'-Äthoxy-phenylaminopyridin-4.

In analoger Weise entsteht aus 4-Chlorpyridin und p-Phenetidin, das 4'-Äthoxy-phenylamino-pyridin.

Aus dem blaustichig braunen Reaktionsprodukt erhält man durch mehrfaches Umfällen (wie beschrieben) die Base in schönen Nadeln, die einen ganz schwachen braunen Schimmer behalten, der sich auch durch wiederholte Umkristallisation nicht völlig entfernen läßt und sich mit der Zeit vertieft (Oxydation). Nach Umkristallisieren aus 90prozentigem Alkohol zeigt die reine Base einen Schmelzpunkt von 151°. Das schön kristallisierende, kräftig gelbe Pikrat schmilzt bei 205°.

Analyse: 9,661 mg Subst. 1,105 ccm N_2 t = 21° p = 756 mm
für $C_{13}H_{14}ON_2$ ber. N = 13,09 % gef. N = 13,21 %
Die Ausbeute brträgt etwa 67 %

2'-Äthoxy-phenylaminopyridin-4.

Auch o-Phenetidin reagiert glatt mit 4-Chlorpyridin bei gleicher Temperatur und Reaktionsdauer, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute, unter Bildung von 2'-Äthoxy-phenylaminopyridin.

Die aus ihrer mineralsauren Lösung mit Natronlauge ausgefällte Base war lange Zeit nicht kristallin zu erhalten. Schließlich gelang die Reinigung über die Herstellung des Pikrates, seine Zersetzung mit Natronlauge und Extraktion der alkalischen Lösung mit Xylol. Nach scharfem Trocknen des Etxtraktes und teilweisem Verdampfen des Xylols unter vermindertem Druck konnte nach wochenlangem Stehen Kristallisation beobachtet werden. Das daraus in großen Platten kristallisierende 2'-Äthoxy-phenylaminopyridin regte auch sofort die öligen Produkte anderer Herstellungen zur Kristallisation an.

Durch nochmaliges Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, sowie folgendes Umkristallisieren aus einem Gemisch von Ligroin (40—60°) und Methylalkohol 1:1 konnte die Base in schönen farblosen Blättchen und langen Tafeln erhalten werden.

Sm. 90° (korr.).

Analyse: 8,168 mm Subst. 0,943 ccm N_2 t = 19° p = 749 mm
für $C_{13}H_{14}ON_2$ ber. N = 13,09 % gef. N = 13,30 %

Das in büschligen Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt bei 209°.

Nitrierungsversuche der Äthoxyderivate.

Im Gegensatz zu der erfolgreich durchgeführten Nitrierung des 4'-Methoxy-phenylaminopyridin (10) konnten die Nitroprodukte der beiden Äthoxyderivate aus unbekannten Gründen nicht erhalten werden.

Alle Nitrierungsversuche mit 30prozentiger Salpetersäure und Natriumnitrit verliefen ergebnislos. Die Reaktion tritt oft gar nicht ein, ebenso oft setzt sie aber plötzlich ein und steigert sich sogar explosionsartig, ohne daß es gelingt, aus dem schmierigen Reaktionsgemisch einen Nitrokörper zu isolieren. Offenbar ist die Äthoxygruppe weniger fest gebunden als die Methoxygruppe; denn bei einem Versuch der Nitrierung des

4'-Äthoxy-phenylaminopyridins konnte ich das Nitrat eines Nitrokörpers finden, das als 4'-Nitro-phenylaminopyridin-nitrat identifiziert werden konnte. (Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Nitrat zeigte keine Depression. Die Nitrogruppe trat also bei dieser Reaktion an Stelle der Äthoxygruppe.)

Die Aufarbeitung der bei den zahlreichen Nitrierungsversuchen erhaltenen schmierigen Produkte ließ leider keine weiteren Schlüsse auf den Verlauf der Reaktion zu.

Es sei erwähnt, daß Büren (10) bei gleichzeitig durchgeführten Nitrierungsversuchen am 4'-Äthoxy-phenylaminopyridin ebenfalls keine positiven Ergebnisse erhalten konnte.

Darstellung eines Pyrido-Safranins.

9 g 4'-Aminophenylaminopyridin werden in 100 ccm 2n-Essigsäure und 200 ccm Wasser gelöst; dann wird unter schnellem Rühren eine Lösung von 15 g Natriumchromat in 100 g Wasser und sofort danach eine Lösung von salzsaurem Anilin (5 g Anilin mit 30 ccm 2n-Salzsäure neutralisiert) schnell zugesetzt. Der Eintritt der Reaktion zeigt sich durch Ausfallen olivgrüner Flocken (Chromihydroxyd). Nach Zugabe von 60 ccm 2n-Salzsäure tritt Verfärbung nach dunkelgrün, bald darauf nach blaugrün ein.

Nach einstündigem Rühren in der Kälte wird eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, wobei das verdampfende Wasser stets ergänzt wird. Allmählich verfärbt sich die Reaktionslösung nach rotviolett. Sie wird heiß filtriert; nach Erkalten wird der entstandene Farbstoff mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Ein weiterer Teil des Farbstoffes kann durch Aussalzen erhalten werden.

Durch oft wiederholtes Lösen und erneutes Ausfällen mit Salzsäure wird ein Produkt erhalten, das den verlangten Analysenwerten ziemlich gut gerecht wird. (Um eine möglichst vollkommene Verbrennung der Substanz zu gewährleisten, wurde die Substanz zur Stickstoffbestimmung mit feinstgepulvertem Kaliumpyrochromat (Kahlbaum pro analysi) vermengt.)

Analyse: 9,435 mg Subst. 22,77 mg CO_2 3,25 mg H_2O
5,507 mg Subst. 0,885 ccm N_2 $t = 22^0$ $p = 732$ mm
für $C_{17}H_{13}N_4Cl$: ber. C = 66,12 % H = 4,21 % N = 18,15 %
gef. C = 65,80 % H = 3,85 % N = 17,91 %

Die verdünnte (etwa 2prozentige) neutrale Lösung des Farbstoffes zieht auf tanningebeizte Baumwolle sehr schnell

auf und gibt eine schöne, blaugetönt violette Färbung von guter Waschechtheit und Beständigkeit. Das Aufziehvermögen auf Wolle ist schlechter, da der Farbstoff im sauren Bade nicht gefärbt werden kann (Ansäuren auch nur mit Spuren von Säure bewirkt sofortige Ausflockung). Erst aus sehr kurzer Flotte und nach längerem Kochen erhält man eine beständige Anfärbung.

N_1-(4-Pyridyl)-p-Chinondiimin.

Zu einer leicht siedenden Lösung von 0,5 g 4'-Aminophenyl-aminopyridin in 1 ccm 2n-HCl und 20 ccm Wasser gibt man in Portionen 5 ccm Perhydrol. Dabei tritt schnell Verfärbung der Lösung über gelb nach rotbraun ein. Nach einer halben Stunde, während der die Lösung weiter zu schwachem Sieden erhitzt wurde, kühlt man schnell ab. Durch Alkalischmachen fällt ein brauner Stoff in Flocken aus. (Beim Arbeiten in der Hitze bilden sich stets Schmieren.)

Durch wiederholte Umfällung wird der Stoff gereinigt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 282—283° (Zers.). Ein neuer Versuch der Oxydation mit diesem Präparat zeigte keine Änderung des Schmelzpunktes, so daß die Reaktion als vollständig angesehen werden konnte. Das gleiche Oxydationsprodukt erhält man auch bei Arbeiten in wässriger (neutraler) Lösung, oder auch unter Verwendung von Bleidioxyd als Oxydationsmittel. Die Verbrennung bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Nur durch Zugabe von Kaliumpyrochromat zur Substanz und unter Anwendung höchster Temperaturen sind Werte bei der Stickstoffbestimmung zu erhalten, die den für ein Pyridyl-chinondiimin geforderten etwa gerecht werden.

Analyse: 5,855 mg Subst. 15,350 mg CO_2 2,298 mg H_2O
4,265 mg Subst. 0,833 ccm N_2 $t = 21^0$ $p = 742$ mm
für $C_{11}H_9N_3$ ber. C = 72,13 H = 4,92 N = 22,95
gef. C = 71,50 H = 4,39 N = 22,15

Die Färbungsversuche mit Wolle und tannierter Baumwolle in saurer Lösung ergaben haltbare braune Färbungen [6]).

Oxydationsversuche zur Herstellung weiterer Pyridochinonimine.

Zur Herstellung weiterer Pyridochinonimine kommen 4'-Dimethylaminophenyl-aminopyridin und die 4'-Alkoxy-

---

6) Die Anfärbung ist schwierig; sie gelingt nur aus ganz kurzer Flotte und nach langem Kochen, ein neuer Beweis für den schwachen auxochromen Charakter des Pyridinringes in solchen Verbindungen.

phenylaminopyridine in Betracht, deren Herstellung glatt gelungen war (s. o.).

Bei den ersten Versuchen wurden zur Oxydation des 4'-Dimethylaminoderivate die gleichen oben beschriebenen Oxydationsbedingungen gewählt. Dabei wurden Stoffe unkontrollierbarer Zusammensetzung erhalten: die Analysen mehrerer hergestellter Präparate wichen in ihren Werten für C, H und N so erheblich von den geforderten Werten (Formel XIII) ab, daß sie keine formelmäßige Deutung in diesem Sinne zuließen.

Bei vorsichtiger Oxydation (Zugabe des Oxydationsmittels in der Kälte, langsames Erwärmen unter Rühren) konnte die Abspaltung von Methylgruppen am Stickstoff als Formaldehyd festgestellt werden. Der Bau des Moleküls wird also weitgehend verändert. Die Färbeversuche gaben ähnliche braune Anfärbungen von Wolle und tannierter Baumwolle wie die mit N-(4-pyridyl)-p-chinondiimin. Der erhaltenen Analysenwerte (die auch von Stoffen e i n e r Herstellung kaum gleiche Werte zweier Verbrennungen zeigten) ließen jedoch keine Deutung der entstandenen Stoffe etwa nach Formel XIV (oder XV) zu. Die erhaltenen Stoffe zeigten keinen Halogengehalt. Eine weitere Aufklärung der Reaktion war nicht möglich, so daß weitere Versuche aufgegeben wurden.

Die Oxydationsversuche mit den Alkoxyderivaten brachten ebenfalls keine klaren Ergebnisse.

4'-Methoxy-phenylaminopyridin läßt sich leicht in der Wärme unter den beschriebenen Bedingungen zu einem ebenfalls braunen Produkt oxydieren, das bei 167° schmilzt und Wolle und Baumwolle etwa in gleicher Weise anfärbt wie das beschriebene Diimin. Aber auch hier war trotz mehrerer Versuche eine Deutung der erhaltenen Analysenzahlen unmöglich; die Werte rechtfertigen nicht die Annahme der Entstehung eines (4-Pyrido)-p-chinonimis (XV).

Die Oxydation des 4'-Äthoxy-phenylaminopyridins gelang mit den beschriebenen Mitteln nicht. Das Äthoxyderivat ist gegen Oxydationsmittel beständiger; es gelang stets, den größten Teil des Ausgangstoffes zurückzugewinnen. Ein definiertes Oxydationsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

P y r i d y l f u c h s i n.

11 g Fuchsinbase (eines Handelspräparates der I. G. Farbenindustrie) wurden mit 33 g 4-Chlorpyridin im Bombenrohr auf 185° acht Stunden erhitzt.

Das entstehende Produkt löst sich in viel verdünnter Salzsäure; die Lösung zeigt eine deutliche Verschiebung der Farbe gegen salzsaure Fuchsinlösung.

Durch konzentrierte Salzsäure und Aussalzen läßt sich in geringen Mengen ein blaues flockiges Produkt ausfällen. Ein nachfallender Anteil an Substanz besteht größtenteils aus unverändertem Fuchsin, während aus der Lösung 4-Oxypyridin isoliert werden konnte (Identifikation durch Schmelzpunkt des Nitrates).

Der Farbstoff löst sich gut in verdünnter Salzsäure und wird durch wenig konzentrierte Salzsäure wieder ausgefällt; dieses Verhalten diente zur weiteren (allerdings verlustreichen) Reinigung der Substanz.

Ein ausgeprägter Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden; ebenso wenig gelang die Herstellung eines Pikrats; bei Zusatz von Pikrinsäurelösung zu einer Lösung des Farbstoffes fallen grüne Flocken einer unbestimmten Substanz aus, deren Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang.

Die Werte, die bei der Stickstoffbestimmung eines mehrfach durch Umfällung gereinigten Produktes erhalten wurden, liegen zwischen den für ein Dipyridylfuchsin und ein Tripyridylfuchsin geforderten N-Werten. Ich nehme an, daß sich beide Verbindungen nebeneinander bilden, obwohl infolge des hohen Molekulargewichtes eine scharfe Entscheidung nicht möglich ist, da der gefundene Wert (innerhalb der Fehlergrenze von 0,3 %) beiden Verbindungen gerecht wird.

Analyse: 40,63 mg Subst. 5,34 ccm N_2 t = 18 % p = 733 mm
für $C_{34}H_{29}N_6Cl$ ber. N = 15,1 %
für $C_{29}H_{26}N_5Cl$ ber. N = 14,6 %; gef. N = 14,87 %

Der blaue Farbstoff färbt Wolle und tannierte Baumwolle sehr kräftig blauviolett an. Die Färbungen sind beständiger als die roten Fuchsinfärbungen (ausgeführt mit dem Ausgangsmaterial).

(4-4-Dipyridyl)-p-Phenylendiamin.

11 g p-Phenylendiamin werden mit 22 g 4-Chlorpyridin acht Stunden auf 185° erhitzt. (Einschmelzrohr.)

Das blaue Reaktionsprodukt wird in heißer 2n-HCl gelöst. Aus der Lösung fällt nach einiger Zeit in sehr geringer Menge eine blaugrüne Substanz, die abgesaugt und getrocknet wird. Aus ihrer wässrigen Lösung, die durch mehrfache Behandlung mit Tierkohle fast farblos erhalten wird, fällt mit Ammoniak

eine fast farblose Base in voluminösen Flocken, die durch nochmaliges Umfällen farblos wird.

Aus dem salzsauren Filtrat fällt beim Alkalischmachen in reichlicher Menge ein braunschwarzes, gut kristallisiertes Produkt an, das durch Reinigung als unzersetztes p-Phenylendiamin identifiziert wurde. Das Dipyridyl-p-phenylendiamin hat einen weit über 300° liegenden Schmelzpunkt. Dieser erklärt wohl auch die äußerst erschwerte Verbrennbarkeit der Substanz und damit den stark abweichenden Stickstoffwert.

Analyse: 13,60 mg Subst. 2,49 ccm N_2 t = 17° p = 735 mm
für $C_{16}H_{14}N_4$ ber. N = 21,37 % gef. N = 20,86 %

Trotzdem möchte ich annehmen, daß das erwartete Dipyridyl-p-Phenylendiamin sich gebildet hat; denn die Annahme, daß nur ein Molekül 4-Chlorpyridin reagiert haben sollte (wobei 4'-Amino-phenylaminopyridin entstehen mußte) ist infolge des noch höheren Stickstoffgehaltes dieser Substanz (22,70 %) ausgeschlossen; ferner enthielt die Substanz keine NH_2-Gruppe, da diese ja diazotierbar sein muß; die entsprechenden Versuche fielen negativ aus.

Leider mußten infolge der geringen Ausbeute am Dipyridyl-p-phenylendiamins Versuche zur Herstellung eines Farbstoffes durch Oxydation zu dem entsprechenden Chinondiimin unterbleiben.

Reaktion des 4-Chlorpyridins mit Amino-Benzoesäureestern.

Die vergeblichen Versuche zur Herstellung der Phenylaminopyridin-2'-carbonsäure aus 4-Chlorpyridin und Anthranilsäure sind bereits im theoretischen Teil besprochen. Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, daß auch die Reaktion von 4-Aminopyridin mit o-Chlorbenzoesäure ausblieb. Aus einer Mischung der aequimolekularen Mengen dieser beiden Stoffe, die 2 Stunden bei 190° in der Schmelze gehalten wurde, können beide Komponenten fast quantitativ zurückgewonnen werden. Ein Reaktionsprodukt konnte nicht festgestellt werden. Die Hoffnung auf einen erfolgreichen Ausgang dieses Versuches war ohnedies gering, denn das Chlor in der o-Chlorbenzoesäure ist weniger beweglich als das des 4-Chlorpyridins.

Im Gegensatz zu den vergeblichen Versuchen mit Anthranilsäure ist das N-Pyridylderivat der p-Aminobenzoesäure in guter Ausbeute leicht zugänglich: 11 g 4-Chlorpyridin werden mit 20 g p-Aminobenzoesäureäthylester (Anaesthesin) im

Bombenrohr 7 Stunden auf 165° erhitzt. Bei der Reaktion tritt teilweise Abspaltung der Estergruppe ein; aus der Bombe entweicht beim Öffnen Äthylalkohol-Dampf.

Das bernsteinfarbene, klare Reaktionsprodukt bildet mit verdünnter Salzsäure das schwerlösliche farblose salzsaure Salz des entstandenen 4-Phenylaminopyridin-4'-carbonsäure-aethylesters. Dies ermöglicht eine leichte Trennung von überschüssigen Anaesthesin, dessen leichter lösliches salzsaures Salz im Filtrat enthalten ist.

Der Ester entsteht aus dem salzsaurem Salz durch Filtration seiner heißen wässrigen Lösung in eisgekühlte Ammoniaklösung. Er ist schwach gelb gefärbt und zeigt nach zweimaliger Kristallisation aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 192°.

Das salzsaure Salz schmilzt unscharf bei 113—115°.

Analyse: 6,445 mg Subst. 16,365 mg CO_2 3,203 mg H_2O
36,52 mg Subst. 4,41 ccm N_2 t = 21° p = 748 mm
für $C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. C = 69,42% H = 5,79% N = 11,54%
Gef. C = 69,25% H = 5,56% N = 11,38%

Die Ausbeute an reinem Ester betrug 83% d. Th.

4-Phenylaminopyridin-4'-carbonsäure.

Die Verseifung des Esters zur freien Säure gelingt glatt durch zweistündiges Kochen mit 2nNaOH. Die Verseifung mit Mineralsäuren ist schwieriger. Die Säure erhält man als farblose, in schönen Nadeln kristallisierende Substanz in ca. 90%iger Ausbeute. Sie ist in Mineralsäuren leichter löslich als in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

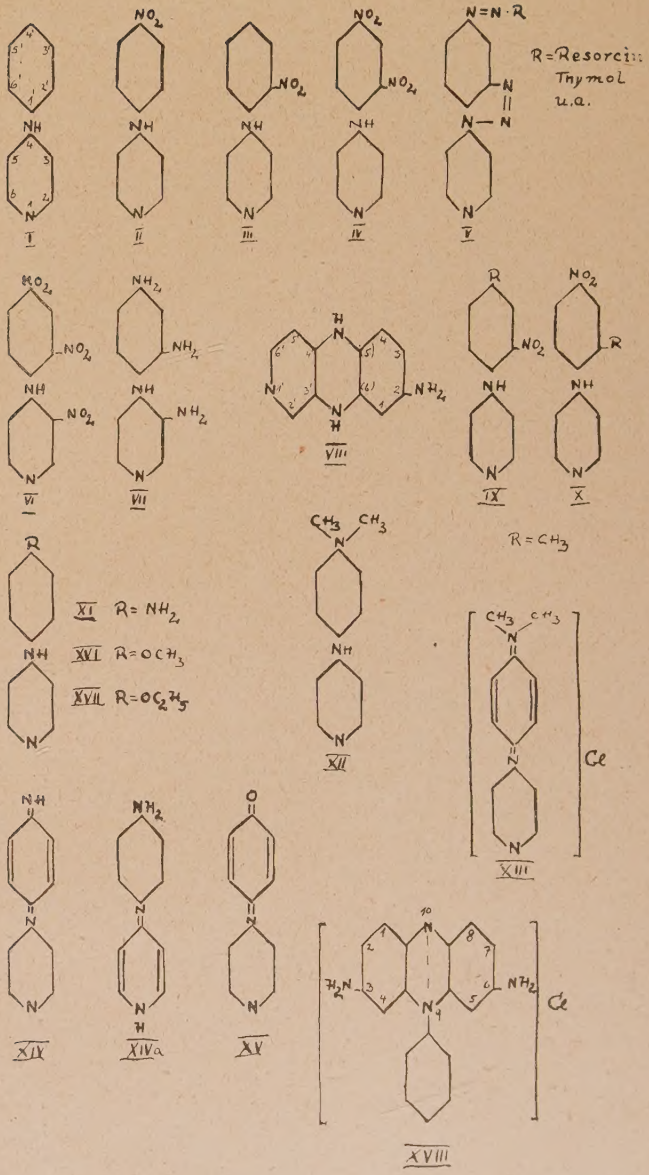
Das Natrumsalz kristallisiert in schönen schimmernden Blättchen oder in Nadeln aus seiner konz. wässrigen Lösung.

Die Lösung ist trotz wiederholten Umkristallisierens durch geringe Spuren festhaftenden Natriumsalzes verunreinigt.

Analyse: 54,11 mg Subst. 6,04 ccm N_2 t = 22° p = 759 mm
für $C_{12}H_{10}O_2N_2$ ber. 13,09% gef. N = 12,87%.

Bei einem Versuch, den Schmelzpunkt festzustellen, wurde die Sublimation eines farblosen, feinkristallinen Stoffes bemerkt, der als 4-Phenylaminopyridin identifiziert wurde. Bei hohen Temperaturen tritt also Decarboxylierung in Stellung 4' ein.

Formel - Tafel I.



Literatur-Nachweis.

1. Gattermann und Skita B 49, 494 (1916)
2. Koenigs, Kinne, Weiß B 57, 1172
3. Gruschke, Dissertation Breslau 1936
4. Kunze, Ztschr. angew. Chem. (1939)
5. Koenigs und Greiner, DRP 565320, B 64, 1049 (1931)
6. Koenigs und Jung, J. pr. Chemie (n. F.) 137, 141 (1933)
7. Willstätter und Pfannenstiel B 38, 2249 (1905)
8. Willstätter und Moore B 40, 2665 (1907)
9. F. Kehrmann B 56, 2402 (1923)
10. Koenigs, Büren, Jung B 69, 2690 (1936)
11. Marckwald B 26, 2187 (1893)
12. Goldberg DRP 185 663 (C 1907, II, 957) B 40, 4545 (1907)
13. Juillard Bl (3) 33, 1181
14. Kunz DRP 144 809 (C 1903 II, 813)
15. Blanksma R 28, 106
16. Koenigs, Büren, Jung l. c.
17. L. Werner, Dissertation Breslau 1937
18. Lellmann und Mayer B 25, 3584 (1892)
19. Friedl B 45, 428 (1912)
20. Maier-Bode und Altpeter: Das Pyridin und seine Derivate 1934 Seite 91 f.
21. Körner und Schraube Chem. Ztg. 17, 305
22. u. a. Arndt und Eistert B 68, 193 (1935) auch Eistert B 69, 2393 (1936)
23. Mumm und Hornhardt C 1937, II, 2992
24. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 1939 (VI) S. 631
25. Georgiewicz, Handbuch der Farbenchemie 1922, S. 163 ff.
26. Z. angew. Chemie Nr. 25, 1939
27. Karrer, l. c. Seite 466
28. Hager, Organic Syntheses B 116, 1928
29. Karrer, l. c., S. 466
30. DRPP. 351 085 und 441 707
31. Maier-Bode l. c., S. 138 ff.
32. Hesse-Meißner, Arch. exp. Path. und Pharmakol. 159, 676 (1931)
33. Graebe-Ullmman B 27, 3484 (1894)
34. Lehmstädt und Schrader B 70, 1526 (1937)
35. Nantka, Dissertation Breslau 1939
36. Teichmann, Dissertation Breslau 1939
37. u. a. Poulsson, Lehrbuch der Pharmakol 1928, S. 102
38. Koenigs und Kinne B 54, 1357 (1921)

Lebenslauf.

Ich, Gerhard, Helmut Wolgang Peukert, bin geboren am 28. Februar 1912 zu Friedrichsdorf am Taunus.

Ab Ostern 1918 besuchte ich die Vorschule, ab Ostern 1921 die Grundschule des Reformrealgymnasiums zum Heiligen Geist zu Breslau. Hier erhielt ich im März 1930 das Zeugnis der Reife.

Nach meiner Immatrikulation an der Schles. Friedrich-Wilhelm-Universität studierte ich Mathematik, Chemie, Physik, Mineralogie und Philosophie; ab 1933 wandte ich mich der Ausbildung als Chemiker zu und bestand am 6. Juli 1934 die erste Verbandsprüfung.

Dem Aufruf des damaligen Festungskommandanten von Breslau, v. Rabenau, leistete ich Folge und diente als Freiwilliger von November 1934 bis Oktober 1935 bei der 5./N. Liegnitz.

Nach Wiederaufnahme des Studiums legte ich am 1. April 1936 die zweite Verbandsprüfung für Chemiker ab. Durch ministeriellen Erlaß vom 6. 4. 1939 gilt diese Prüfung als Abschlußprüfung des Studiums der Chemiker (Dipl.-Chemiker-Hauptprüfung).

Seit April 1936 beschäftigte ich mich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Koenigs mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit.

(Wirtschaftliche Verhältnisse zwangen zur wiederholten Unterbrechung der wissenschaftlichen Arbeiten und sind auch die Ursache dafür, daß ich seit Mai 1937 als Chemiker (Leiter der wissensch. Abteilung der Goda A.-G. Breslau) tätig bin.)

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Biltz, Meyer, Hückel, Koenigs, Arndt, Slotta, Spangenberg, Schaefer, Steubing, Reiche, Hoheisel, Rademacher, Baur und Kynast.

Allen meinen verehrten Lehrern danke ich für ihr Interesse an meiner wissenschaftlichen Fortbildung; besonderen Dank sage ich Herrn Prof. Dr. E. Koenigs, der mich bei der Anfertigung meiner Dissertation stets mit Rat und Tat fördernd unterstützte.

Gerhard Peukert.